

FAKULTA TEXTILNÍ

Katedra textilní chemie

Obor: Chemická technologie textilní

Analýza těžkých kovů na textiliích pomocí laserové emisní spektroskopie

**Analysis of heavy metals in textiles by laser induced breakdown
spectroscopy**

Zuzana Letková

Rozsah práce:

počet stran: 82

počet obrázků: 19

počet tabulek: 15

Prohlášení

Prohlašuji, že předložená diplomová práce je původní a zpracovala jsem ji samostatně. Prohlašuji, že citace použitých pramenů je úplná, že jsem v práci neporušila autorská práva (ve smyslu zákona č. 121/2000 Sb. O právu autorském a o právech souvisejících s právem autorským).

Souhlasím s umístěním diplomové práce v Univerzitní knihovně TUL.

Byla jsem seznámena s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 (školní dílo).

Beru na vědomí, že TUL má právo na uzavření licenční smlouvy o užití mé diplomové práce a prohlašuji, že **s o u h l a s í m** s případným užitím mé diplomové práce (prodej, zapůjčení apod.).

Jsem si vědoma toho, že užít své diplomové práce či poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem TUL, která má právo ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, vynaložených univerzitou na vytvoření díla (až do jejich skutečné výše).

V Liberci, dne 10. května 2008

.....
Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala Ing. Márii Průšové za odborné vedení mé diplomové práce a milý přístup, Doc. Ing. Jakubu Wienerovi, Ph.D. za cenné připomínky v experimentální části a Ing. Miloslavu Pouzarovi, Ph.D. za spolupráci při uvedení přístroje LEA-S500 do provozu a za školení k obsluze tohoto přístroje. Dále bych poděkovala technickým pracovníkům Ing. Jarmile Studničkové, Martině Čimburové a panu Josefu Vojtěchovi. Velké poděkování patří mým rodičům, kteří mi umožnili studium na vysoké škole.

Anotace

Téma: Analýza těžkých kovů na textiliích pomocí laserové emisní spektroskopie

Jméno: Zuzana Letková

Diplomová práce se zabývá těžkými kovy na textiliích a jejich stanovením pomocí LIBS. Vybranými zástupci těžkých kovů jsou stříbro a chróm a jsou nanášeny na bavlněnou, vlněnou a viskózovou tkaninu v různých koncentracích. Takto upravené tkaniny pak slouží jako vzorky pro kalibraci laserového analyzátoru LEA-S500.

Další část práce je zaměřena na barvení vlněné tkaniny 1:2 kovokomplexními barvivy obsahujícími těžký kov chróm v různých koncentracích a zjištění obsahu chrómu na těchto textiliích pomocí laserového analyzátoru LEA-S500.

Annotation

Theme: Analysis of heavy metals in textiles by laser induced breakdown spectroscopy

Name: Zuzana Letková

This dissertation deals with heavy metals on textiles and their measurement by using LIBS method. Representatives of heavy metals are silver (Ag) and chromium (Cr). These metals are deposited in various concentrations on the surface of cotton, wool and viscose textile fabric. Modified textile fabric is used as a sample for calibration of laser analyzer LEA-S500.

In the second part of this dissertation, woolen textile fabric was dyed with 1:2 Metal Complex Dye, which contained chromium in various concentrations. Content of chromium was then determined by laser analyzer LEA-S500.

Klíčová slova

LIBS – spektroskopie laserem buzeného plazmatu

ablace

těžké kovy

textilní materiál

ICP OES - Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Key Words

LIBS – laser induce-breakdown spectroscopy

Ablation

Heavy metals

Textile material

ICP OES - inductively coupled plasma - optical emission spectrometer

Obsah

1	LIBS.....	10
1.1	ROZDĚLENÍ LIBS TECHNIK	11
1.2	OBLASTI POUŽITÍ LIBS.....	11
1.3	ZÁKLADNÍ VÝZKUM	12
1.3.1	Význam fyzikálních proměnných.....	14
1.3.1.1	Parametry laseru.....	15
1.3.1.2	Fyzikální vlastnosti vzorku	16
1.3.1.3	Ohniskové vlastnosti.....	17
1.3.1.4	Detekční časové okno (Detection Time Window)	18
1.3.1.5	Okolní podmínky	18
1.4	CHARAKTERISTIKY RŮZNÝCH FÁZÍ VZORKU.....	19
1.4.1	Pevné látky.....	19
1.4.2	Kapalné látky	21
1.4.3	Plynné látky.....	22
1.5	PORUCHY, PORUCHOVÉ VLIVY (INTERFERENCE)	23
1.6	POROVNÁNÍ S JINÝMI SPEKTROSKOPICKÝMI METODAMI.....	24
1.6.1	Příprava vzorku	25
1.6.2	Vzorkovací rychlost.....	27
1.6.3	Správnost a přesnost	27
2	LASEROVÝ OPTICKÝ EMISNÍ SPEKTROMETR SOLAR TII LEA S-500.....	29
2.1	ZÁKLADY PROVOZU	29
2.1.1	Laser	29
2.1.2	Výroba plazmy	31
2.1.3	Spektrograf.....	33
2.1.4	Detektor (lineární pole CCD)	35
2.1.5	Hardware-software systém pro řízení, zpracování a archivaci spektrálních a analyzovaných dat.....	35
2.1.6	Servisní zařízení (obslužná zařízení).....	36
3	VYBRANÉ TĚŽKÉ KOVY – STŘÍBRO A CHRÓM.....	37
3.1	STŘÍBRO	37
3.1.1	Dusičnan stříbrný (AgNO_3).....	37
3.1.2	Příklady využití stříbra na textilií	39
3.2	CHRÓM.....	42
3.2.1	Dichroman draselný ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	42
3.2.1.1	Toxicita dichromanu	43
3.2.2	Chlorid chromitý ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).....	43
3.2.2.1	Toxicita chloridu chromitého.....	44
3.2.3	Použití chrómu v textilním průmyslu.....	44
4	PŘÍPRAVA VZORKŮ	45
4.1	JAKÉ VLASTNOSTI MUSÍ SPLŇOVAT VZOREK TEXTILIE PRO LIBS?.....	45
4.2	SLED PROVEDENÝCH POKUSŮ K DOSAŽENÍ OPTIMÁLNÍHO POSTUPU NANÁŠENÍ STŘÍBRA A CHRÓMU ⁴⁶	
4.2.1	Nanášení chrómu a stříbra na textilie nástřikem	46
4.2.2	Pokusy o zlepšení equality	49
4.2.3	Nanášení stříbra na tkaninu metodou „smočení – odmačk – sušení“	51
4.2.4	Změna bavlněného materiálu.....	51
4.2.5	Problém řídké dostavy u vlněné tkaniny	51
4.2.6	Konečný postup přípravy vzorků.....	53
5	BARVENÍ 1:2 KOVOKOMPLEXNÍMI BARVIVY NA CHLOROVANÉ VLNĚ.....	57
5.1	BARVENÍ VLNĚNÉ TKANINY	58
6	POSTUP KALIBRACE PŘÍSTROJE.....	60
6.1	ZHOTOVENÍ NOVÉHO PROGRAMU	62

6.1.1	<i>Postup vytvoření nového programu</i>	<i>63</i>
6.2	ANALÝZA VZORKU	65
6.3	VYHODNOCENÍ SPEKTER.....	67
6.4	KALIBRACE	69
7	VÝSLEDKY.....	71
8	ZÁVĚR.....	74
9	SEZNAM ZNAČEK A ZKRATEK	78
10	LITERATURA	80
11	PŘÍLOHY	81

Úvod

Lasery jsou dnes využívány takřka ve všech oblastech lidské činnosti, od informačních technologií, přes průmysl, medicínu a zábavu až po výzkum mikrokosmu i vesmíru. Je to dáno jednak výjimečnými vlastnostmi laserového paprsku, jednak prudkým vývojem v konstrukci různých typů laserů v poslední době a dále pak novými technologiemi, které se bez jejich aplikace neobejdou. Laserům se nevyhnula ani analytická chemie. Jejich využití v tomto vědním oboru je natolik široké, že jen vyjmenovat všechny metodiky využívající výhodných vlastností laseru by bylo značně obtížné. Používají se k excitaci molekul, atomů i iontů, ionizaci atomů a molekul, štěpení molekul i ablaci pevných vzorků. Metodiky využívající lasery umožňují rychlou prvkovou i izotopovou analýzu, identifikaci a stanovení velkých makromolekul (MALDI TOF) a strukturní analýzu (např. metody časově rozlišené fluorescence).[1]

Technická univerzita zakoupila laserový analyzátor LEA-S500. Tento analyzátor pracující na základě metody LIBS – spektroskopie laserem buzeného plazmatu je velmi rychlý a přesný. Dokáže analyzovat kovové materiály, sklo, plasty, keramiku aj. Záměrem textilní fakulty je uplatnit metodu LIBS v analýze textilních polymerů a tím nahradit některé náročné a zdlouhavé analýzy.

Teoretická část

1 LIBS

Jednou z vysoce aktuálních metod je využití laserové ablace při analýze pevných vzorků. Ablace je termín, kterým označujeme souhrn procesů probíhajících při interakci laserového paprsku se vzorkem. Používají se zpravidla pevnolátkové nebo plynové lasery. Z pevnolátkových je to rubínový a především neodýmový laser. V neodýmovém laseru jsou aktivním prostředím ionty Nd^{3+} ve skle nebo v granátu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (lasery Nd:sklo a Nd:YAG). Nd laser je využíván při základní vlnové délce 1064 nm, ale také na vyšších harmonických frekvencích (při vlnových délkách 532 nm, 355 nm a 266 nm). Vzorkování laserovým paprskem je umožněno díky tomu, že koherentní záření lze zaostřit na plochu o průměru jednotek až stovek μm a v režimu nanosekundových pulsů se dosahuje hustot zářivého výkonu až $10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Prudký ohřev povrchu vzorku má za následek odpaření a uvolnění materiálu ve formě aerosolu a par. Laserové ablace bývá využíváno jako prostředku pro vnášení pevných vzorků do dalšího excitačního a ionizačního prostředí jako je např. indukčně vázané plazma (ICP).

Při interakci laserového paprsku se vzorkem dochází ke vzniku mikroplazmatu a emisi elektromagnetického záření. Toto záření lze potom využít z analytického hlediska. Tato metoda spektrometrie laserem buzeného mikroplazmatu byla dříve označována jako LIPS (laser induced plasma spectrometry), LAS (laser ablation spectrometry) nebo LSS (laser spark spectrometry). V poslední době se nejčastěji používá zkratka LIBS (laser induced breakdown spectroscopy).

První práce zabývající se spektrometrií laserem buzeného mikroplazmatu se objevily již na počátku 60. let. Týkaly se sledování vlivu plynu na mikroplazma, spektrochemické analýzy povrchů a použití pulzního rubínového laseru na přímou excitaci kovů. V letech 1964 až 1967 byly vyvinuty první přístroje založené na této technice (Zeiss, Jarrel-Ash). V praxi se ale neujaly, neboť se svou přesností a správností nevyrovnaly konvenčním jiskrovým spektrometrům. Další práce pokračovaly ve výzkumu vlastností mikroplazmatu, vlivu vlastností laserového paprsku a byla vyvinuta metodika analýzy ocelí s použitím laseru v režimu Q-switch. Během 70. let vývoj pokračoval v různých zemích v několika směrech. Šlo jednak o spektrochemické aplikace při analýze různých povrchů, jednak o základní výzkum vlastností

mikroplazmatu prováděných převážně fyziky. V 80. letech dochází k aplikacím laserové spektrometrie na analýzu kapalin, plynů, aerosolů i par. V 90. letech byl vývoj zaměřen na řešení praktických problémů jako monitoring kontaminace životního prostředí, kontrola výrobních procesů, třídění odpadů apod. Pro tyto účely byla vyvinuta kompaktní mobilní zařízení. Pro vedení laserového paprsku i pro záření mikroplazmatu je využíváno optických vláken a celé zařízení má rozměry malého kufru. V hutnictví bylo LIBS využito pro analýzu ocelí, hliníkových slitin a strusek, ale také např. pro přímou analýzu tavenin.

Spektrometrie laserem buzeného mikroplazmatu se v současné době dostává stále více do popředí. Této technice již byly věnovány dvě samostatné konference (2000 Pisa- Itálie, 2001 Cairo - Egypt). Dá se předpokládat, že se v blízké době stane běžnou analytickou metodou použitelnou na širokou škálu materiálů v mnoha oblastech analytické chemie.[1]

1.1 Rozdělení LIBS technik

- identifikace materiálů (sledování vybraných částí spektra, „fingerprint“)
- on-line sledování obsahu jednoho nebo několika prvků (monitoring)
- stanovení průměrného složení – bulk analýza
- lokální analýza – mikroanalýza – (analýza nehomogenit, nanotechnologie)
- mapování povrchů – 2D mapy prvkového rozložení
- stanovení hloubkového profilu – vrstevnaté struktury a materiály
- stanovení prostorového rozložení prvků ve vzorku – kombinace mapování povrchů a hloubkového profilu – 3D mapy
- použití v „nedestruktivním“ modu (minimální průměr kráteru, single pulse techniky)
- dálková měření

1.2 Oblasti použití LIBS

- průmyslové aplikace – řízení výrobních procesů, kontrola a recyklace surovin, kontrola odpadů a exhalací, kontrola a testy výrobků

- aplikace v analýze životního prostředí – monitoring toxických prvků, půdy, ovzduší, anorganických a organických materiálů
- aplikace v bezpečnostních službách (detekce výbušnin a toxických látek)
- farmaceutický průmysl a medicína
- soudní analýzy (zuby, kosti)
- geologie
- analýza archeologických nálezů a uměleckých předmětů
- kosmický výzkum
- uplatnění při vývoji nových materiálů (strojírenství, elektrotechnika, letecký průmysl) [2]

1.3 Základní výzkum

Fyzika laserem buzeného plazmatu byla rozsáhle studována. Minimální hustota optického záření, potřebná k vytvoření plazmy, se nazývá prahový průraz (breakdown threshold). Různé typy laserů, vzorků a okolních podmínek budou mít rozdílné prahové průrazy (breakdown threshold). Ke vzniku prahového průrazu (breakdown threshold) ve vzduchu při použití laseru Q-switched Nd:YAG v délce trvání 10-15 ns je zpravidla potřeba hustota záření vyšší jak $10^{10} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Prahový průraz (breakdown threshold) pevných látek a kapalin je obvykle mnohem nižší než u plynů. Tabulka 1 uvádí některé naměřené prahové průrazy (breakdown threshold) v různých látkách.

Tabulka 1. Hodnoty prahového průrazu (breakdown threshold) pro různé látky.

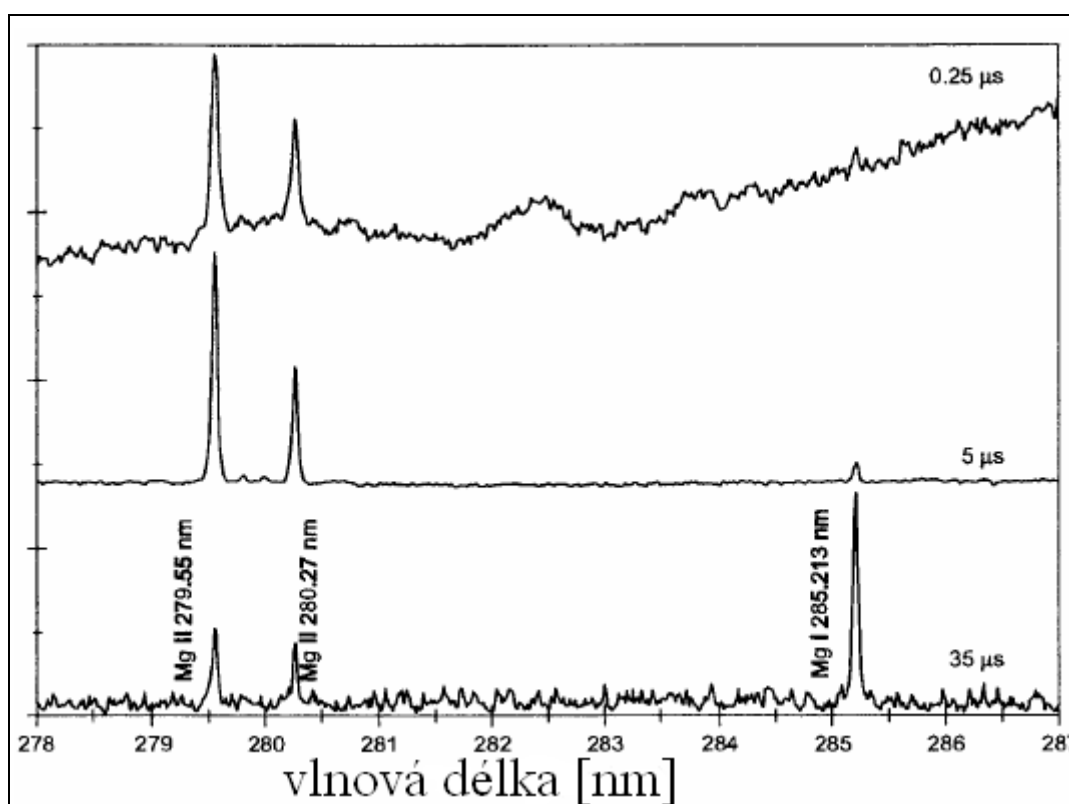
Použitá látka		Typ laseru	
		Rubínový (0,69 μm)	Nd (1,06 μm)
		[$10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$]	[$10^{10} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$]
Plyny ^(a)	vzduch	20	7
	Ar	8	2
	He	15	4
	N ₂	21	9
Kapaliny	voda ^(b)	3,8	10
	destil. voda ^(c)		62
	benzen ^(c)		4,4
Pevné látky ^(d)	NaCl	15	14
	KBr	5,7	5

a) Tlak = 1 atm; Rubínový: $T_P = 40 \text{ ns}$; Nd: $T_P = 40 \text{ ns}$. **b)** Rubínový: $T_P = 21 \text{ ns}$; Nd: $T_P = 50 \text{ ns}$. **c)** Nd: $T_P = 50 \text{ ns}$. **d)** Rubínový: $T_P = 10 \text{ ns}$; Nd: $T_P = 10 \text{ ns}$. T_P – pulsní šířka laseru

Za tvorbu elektronů a nárůst laserem buzeného plazmatu jsou zodpovědné dva mechanismy: multifotonová absorpce a srážkou vybuzená ionizace. Multifotonová absorpce zahrnuje absorpci určitého počtu fotonů atomu či molekuly, vzniklých jejich ionizací. Hustota elektronů roste lineárně s časem. Obecně tento mechanismus není hlavním procesem přírůstu elektronů v laserovém plazmatu. Jde o proces převažující u laseru s krátkou vlnovou délkou ($\lambda < 1 \mu\text{m}$) nebo nízkým tlakem ($P < 1,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ v N₂). Během ionizace jsou elektrony ve fokálním objemu (focal volume) urychlovány elektrickým polem laseru a při srážkách s neutrálními atomy získávají energii. Pokud elektrony získají dostatečnou energii, mají schopnost srážet se s dalšími atomy a tím podporovat ionizaci. Hustota elektronů roste exponenciálně s časem. Tento proces je dominantní za vysokého tlaku ($P > 13 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ v N₂) a dlouhé vlnové délce ($\lambda > 1 \mu\text{m}$). Prahový průraz (breakdown threshold) má v tomto procesu závislost λ^{-2} nebo λ^{-3} .

Charakteristika laserem buzeného plazmatu (LIP) je uskutečněna jak v čase tak prostorovém vývoji plazmatu. Vývin plazmatu může být rozdělen do několika přechodových fází. Počáteční plazma (0 – 100 ns) je charakterizováno vysokou hustotou elektronů a iontů ($10^{17} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) a teplotou okolo 20 000K. Emisní spektrum počáteční fáze plazmatu je charakterizováno spojitým emisním pozadím díky brzdnému záření (silné srážky mezi volnými elektrony a excitovanými atomy a ionty) a díky procesu rekombinace elektronů s ionty v plazmatu. Emisní čáry iontů a atomů jsou patrné se zhruba 300 ns zpožděním. Tyto čáry jsou navrstveny v silném spojitém

pozadí. V důsledku vysoké hustoty elektronů jsou emisní čáry rozšířeny dle Starkova jevu. Jak se plazma rozpíná a ochlazuje, elektrony a ionty se rekombinují a je slyšet charakteristický hlasitý zvuk, vyvolaný tlakovou vlnou v plazmatu. Spojité pozadí rychle slábne a atomové emisní čáry se zužují a slábnou. Po počátečním stádiu plazmatu ($> 10 \mu\text{s}$) se pomalu snižuje emise atomů a objevuje se emise jednotlivých molekul. Obrázek 1 zobrazuje spektrum LIBS v čase $0,25 \mu\text{s}$, $5 \mu\text{s}$, a $35 \mu\text{s}$. Z obrázku je patrné, že vhodně zvolené detekční okno může zlepšit převod dat ze signálu na pozadí ($S/B = \text{signal-to-background}$). To je velmi důležité pro kvantitativní měření.



Obrázek 1. Spektrum LIBS zaznamenané v různých časech.

Excitační charakteristiky laserového plazmatu jsou určovány vlastnostmi plazmatu, jež mohou být popsány teplotou a hustotou elektronů v plazmatu. Analytická měření jsou obvykle prováděna po počátečním stádiu plazmatu, kdy je dosažen stav lokální teplotní rovnováhy (LTE – local thermal equilibrium).

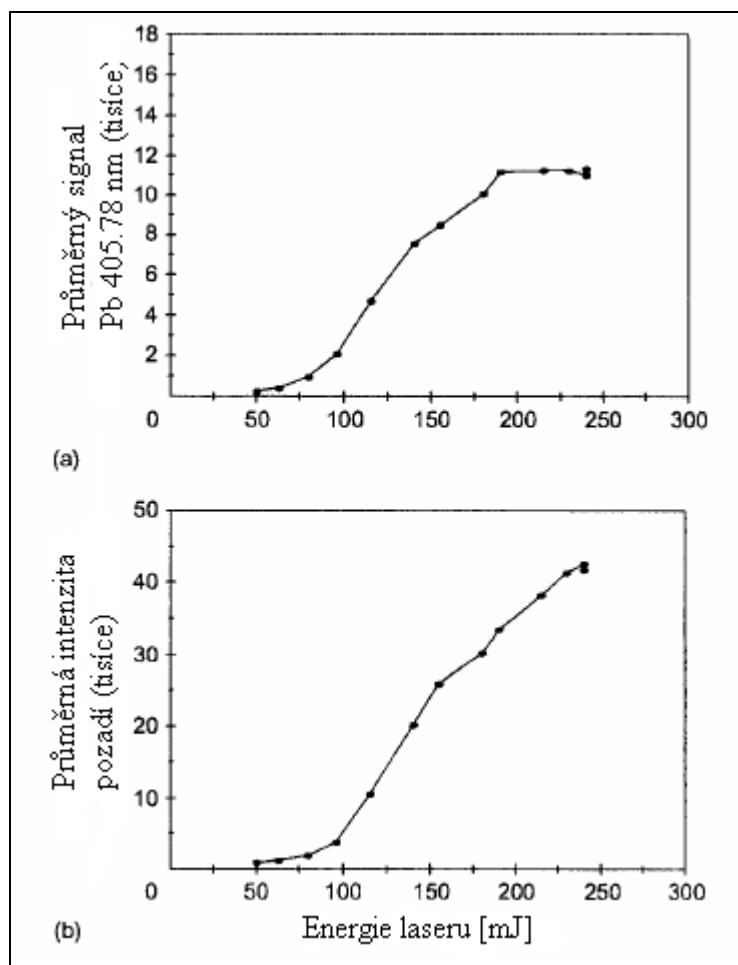
1.3.1 Význam fyzikálních proměnných

Proměnnými, které mají vliv na měření metodou LIBS, jsou vlastnosti laseru (např. vlnová délka, energie, délka výboje, kolísání výkonu mezi jednotlivými výboji),

dále velikost ohniskového bodu, podmínky okolí, fyzikální vlastnosti vzorku, detekční okno (zpoždění, šířka selekčního impulzu).

1.3.1.1 Parametry laseru

V LIBS je laserový paprsek o vysoké energii používán k vytvoření plazmatu, která připraví a vybudí vzorek. Vlastnosti laseru mohou ovlivnit kvalitu měření. Bez ohledu na typ použitého laseru je požadována hodnota hustoty záření $10^9 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$. Pokud je energie laseru velmi blízká prahovému průrazu (breakdown threshold), kolísání energie mezi jednotlivými výboji může způsobit, že stav plazmatu je nereprodukovatelný, což vede k nízké přesnosti měření. Signál LIBS je úměrný energii laseru, zatímco plazma je v úzké optické oblasti. Obrázek 2 zobrazuje závislost analyzované čárové intenzity a pozadí laserové energie.



Obrázek 2. Závislost energie laseru na signálu LIBS. (a) Závislost energie laseru na intenzitě pozadí (b)

Pokud je energie laseru dále zvyšována, vytváří velmi hustou a horkou plazmu. Ta potom může absorbovat energii laseru a zapříčinit samoabsorpci. To povede ke zvýšení spojitě emise a ke snížení intenzity signálu. Vznik plazmatu může také ovlivnit vlnová délka laseru. Ionizace způsobená srážkami je dominantním procesem LIP za použití laseru s dlouhou vlnovou délkou. S klesající vlnovou délkou laseru klesá ionizace způsobená srážkami a naopak stoupá proces multifotonů. Maximální prahový průraz (breakdown threshold) nastane při středních vlnových délkách. Vlnová délka může také ovlivnit vazebnou energii mezi laserem a vzorkem. Studie ukázaly, že použití ultrafialové (UV) vlnové délky může zlepšit účinnost vazebné energie, díky její nižší odrazivosti pro většinu kovů.

Byly provedeny studie zabývající se vlivem vlnové délky laseru na odstraňování materiálu z povrchu vzorku. Dahmain tak odvodil vztah pro určení ablace hmoty :

$$m(kg \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}) = 65 \left(\frac{I_a W cm^{-2}}{10^{18}} \right)^{5/9} \cdot \lambda^{-4/9} (\mu m) Z^{1/4} \quad (3)$$

kde: I_a – absorbovaná intenzita laseru

λ – vlnová délka laseru

Z – atomové číslo

Kromě vlnové délky a energie laseru může opakovatelnost (a tím i přesnost měření LIBS) ovlivnit také délka trvání výboje a kolísání mezi jednotlivými výboji. Pokud je délka laserového impulsu kratší, v porovnání s časem ztráty elektronové energie, bude převládat multifotonová absorpce nad ionizací. Studie ukázaly, že prahové napětí se zvyšuje se zkracující se délkou laserového impulsu (u laseru s délkou impulsu kratší než 10^{-7} s, při atmosférickém tlaku). Při použití laseru Nd:sklo s délkou impulsu asi 10 ps, je prahové napětí (breakdown threshold) asi 1000x vyšší oproti nanosekundové šířce impulsu.

1.3.1.2 Fyzikální vlastnosti vzorku

Metodou LIBS mohou být zkoumány všechny druhy materiálu. Ale fyzikální vlastnosti (jako např. odrazivost povrchu, hustota, měrné teplo, bod varu) mohou mít značný vliv na výsledek. Odrazivost povrchu stanovuje podíl energie laseru, která může být vzorkem absorbována, a tím pádem energii, která může ovlivnit míru ablace. Studie

ukázaly, že pokud je energie laseru dostatečně vysoká, může tato energie efektivně vyhodnotit i vzorky s vysokou odrazivostí povrchu. Energie laseru (během impulsu) výrazně zahřívá vzorek, následně dojde ke změně fáze vzorku, což podstatně snižuje odrazivost.

Plazma laseru zahřívá vzorek a způsobuje vypařování a rozprašování materiálu daného vzorku. Množství vypařeného materiálu závisí na tepelných vlastnostech vzorku (tj. tepelná vodivost, měrné teplo, bod varu). Při nižších hustotách záření laseru je tepelná vodivost nejdůležitějším parametrem pro vypařování materiálu. Pokud má materiál vysokou tepelnou vodivost, absorbované teplo je rychle odvedeno pryč a má za následek nižší množství vypařeného materiálu. Při vyšších hustotách záření laseru je poskytované teplo rychle odvedeno pryč. Proto skupenské teplo vypařování je důležitějším faktorem při stanovení množství vypařeného materiálu.

1.3.1.3 Ohniskové vlastnosti

Vysoká hustota záření laseru může vyvolat LIP, které má vyšší teplotu buzení s minimální poruchou základního materiálu, díky kompletnějšímu rozprášení. To je podmínka vhodnější pro kvantitativní měření. Hustota záření laseru v ohniskovém objemu (focal volume) je nepřímo úměrná velikosti ohniskového bodu. Pro svazek paprsků s Gaussovým profilem je zaostřený pás svazku vyjádřen rovnicí:

$$w_0 = \frac{\lambda \cdot f}{\pi \cdot D} \quad (4)$$

kde: D – poloměr nezaostřeného svazku

f – ohnisková vzdálenost

λ – vlnová délka laseru

Vyšší hustota záření laseru v ohniskovém bodu může být dosažena zmenšením pásu zaostřeného svazku, kratší ohniskovou vzdáleností čočky nebo větším nezaostřeným svazkem. Míra ablace se zvyšuje se snižujícím se poloměrem bodu v rozsahu 10-200 μm . Pokud je velikost jiskry velmi malá a pokud je rozložení materiálu v ní nehomogenní, přesnost a správnost měření je nižší.

Krátká ohnisková vzdálenost čočky je upřednostňována k vyvolání vysoce lokalizované jiskry pro prostorové měření. Dlouhá ohnisková vzdálenost čočky

poskytuje větší ohniskový objem a je obvykle používána v případech, kdy ohnisková čočka nemůže být umístěna blízko vzorku. Tato situace vyžaduje vyšší energii laseru k vytvoření jiskry. Větší ohniskový objem spojený s dlouhou ohniskovou vzdáleností může způsobit částicově-indukovanou jiskru, vytvořenou v různých místech podél ohniskové osy. Ta vnáší do měření poruchu.

Vzdálenost čočky od vzorku (LTSD – lens-to-sample distance) je kritickým parametrem metody LIBS při měření pevného vzorku. Pokud je svazek laseru úzce fokusován na povrch vzorku, může změna LTSD o pár milimetrů ovlivnit absolutní intenzitu analyzované složky. Studie ukázaly, že rozostřením svazku laseru na povrchu vzorku můžeme dosáhnout reprodukovatelnějšího LIBS signálu. Proto může být tento způsob použit ke zlepšení přesnosti LIBS.

1.3.1.4 Detekční časové okno (Detection Time Window)

V LIBS je žádaný signál atomové emise vždy doprovázen silným spojitým pozadím. Protože se signál kontinua pozadí a stanovované složky rozpadá různou rychlostí, je možné použít časově řešeného způsobu k potlačení silného spojitého záření a také k potlačení spektrální interference mezi jednotlivými druhy částic, které se vyzařují v různých časech během rozpadu plazmy (viz Obrázek 1). Detekční okno je vybráno k docílení optimálního S/B (signal-to-background = přenos signálu na pozadí). Protože signál pozadí se rozpadá vyšší rychlostí než signál emise, nejlepšího S/B může být dosaženo při dlouhém zpoždění. Dlouhý čas zpoždění také zaručuje, že bude dosaženo stavu LTE (stavu lokální teplotní rovnováhy).

1.3.1.5 Okolní podmínky

Velikost a tvar LIP jsou hodně závislé na okolních podmínkách, jakými jsou tlak, složení plynu, objemová hmotnost plynu atd. Byl zkoumán prahový průraz (breakdown threshold) plynu blízkého atmosférickému tlaku (10^5 Pa). Prostorové ohraničení plazmatu je silnější se zvyšujícím se tlakem plynu. Ohraničující efekt vyvolává hustší a teplejší plazmu, což může způsobit zvýšení emisní periody a zvýšení emisní intenzity. Při nízkých tlacích, v důsledku nižšího efektu ohraničení plazmatu obklopujícím plynem, se plazma značně rozpíná a řídne. To vede ke snížení emisní intenzity. Při středně vysokém tlaku se vytvoří plazma o vysoké hustotě a vysoké teplotě. Intenzita spojitého emisního spektra je velmi vysoká. Významnou měrou se uskutečňuje také samoabsorpční efekt v důsledku zvýšení koncentrace absorbujících

částic obklopujících horkou plazmu. Aby bylo docíleno intenzivního emisního spektra bez samoabsorpce, mělo by měření LIBS probíhat při průměrných tlacích ($5 \cdot 10^3$ až $5 \cdot 10^4$ Pa).

Také byly studovány vlivy různých atmosfér, včetně Ar, vzduchu, O₂, N₂, He na LIBS spektrum. Inertní plyny se chovají jako ochranné plyny, zamezující prudké oxidaci volných atomů v plazmě. LIP v Ar atmosféře má vyšší teplotu plazmatu a delší emisní periodu v důsledku nízké tepelné vodivosti argonu. Vysoká teplota plazmatu v Ar atmosféře také vytváří nejvyšší spojité pozadí. Emisní charakteristiky LIP v atmosféře vzduchu jsou podobné jako v Ar atmosféře. Helium má vyšší tepelnou vodivost a vyšší ionizační potenciál než dusík nebo argon. A proto má vysokoenergetickou vazebnou energii ve srovnání s Ar nebo vzduchem. Pozadí v He atmosféře je nižší a méně citlivé na změny tlaku a změny energie laseru.

1.4 Charakteristiky různých fází vzorku

Interakce laseru se vzorkem výrazně ovlivňuje vlastnosti plazmy. V plynu je většina energie laseru spotřebována k rozrušení vzorku. Ale v kapalinách a pevných látkách je velká část energie spotřebována na vypařování materiálu a menší část je spotřebována na rozrušení. Proto budou pro různé vzorky různé optimální podmínky. Některé charakteristiky v různých fázích vzorku jsou popsány níže.

1.4.1 Pevné látky

Metodou LIBS mohou být analyzovány jak vodivé, tak i nevodivé materiály. Svazek paprsků laseru je zaostřen na povrch vzorku, materiál absorbuje energii laseru a dojde k roztavení a odpaření vzorku. Pára absorbuje více energie a tvoří vysokoteplotní plazma blízko povrchu. Plazma se rozpíná a převádí svoji energii do atmosféry. Vysoce ionizované emisní čáry se nacházejí blízko zkoumaného povrchu, zatímco jednotlivě ionizované a neutrální emise se objevují daleko od povrchu. Protože prahový průraz (breakdown threshold) je nižší v pevných látkách než v plynech, je obecně pro měření pevných látek potřeba menší energie laseru. Signál stanovené složky je úměrný energii laseru. Zvýšení energie laseru může způsobit porušení okolního plynu před vytvořením plazmové páry kovu. Toto ovlivňuje vazebnou energii laseru pro vzorek a má za následek slabý signál, protože energie laseru je spotřebována spíše k vypaření a rozrušení vzorku, než k vytváření poruch vzduchu. Pro měření pevného vzorku je

předpokládána nižší teplota plazmy. Kratší vlnová délka způsobuje větší ablaci hmoty a vede k lepšímu S/B. Studie tak ukázaly, že relativně chladnější plazma, vytvořená laserem s krátkou vlnovou délkou, může vést k neúplnému rozprášení a tím pádem k horšímu analytickému výsledku. Interakce jiskry laseru s povrchem vzorku způsobí, že se z povrchu vzorku odstraní (ablací) nanogramy materiálu a vytvoří se malý kráter na povrchu vzorku. Velikost kráteru závisí na materiálu vzorku, ale hloubka kráteru závisí na typu mřížky a je úměrná tepelné vodivosti materiálu vzorku.

Povrchové vlastnosti mohou ovlivnit materiál odstraněný ze vzorku, tedy přesnost a správnost měření. Protože jiskra laseru interaguje pouze s povrchem vzorku, je nutné zajistit čistotu povrchu, ten totiž reprezentuje převážnou část vzorku. Znečištění povrchu může značně zkreslit analýzu LIBS. Nicméně tento problém může být vyřešen tak, že laserem několikrát „střelíme“ do stejného místa a tím povrch vzorku vyčistíme, takže získáme spolehlivý LIBS signál. Pro analýzu je velmi důležitá homogenita vzorku. U nehomogenního vzorku můžeme vylepšit přesnost měření zprůměrováním dat, získaných z různých míst vzorku. Drsnosti a nerovnosti vzorku mohou změnit vzdálenost čočky od povrchu a tím pádem ovlivnit charakteristiku plazmy a přesnost měření. Výběr vzorku s hladkým povrchem zlepšuje přesnost měření.

Přítomnost ochranného plynu (ochranné atmosféry) ovlivňuje i vazebnou energii cíle a signál LIBS. Některé spektrální interference mohou být způsobeny výběrem ochranného plynu. Například interference C (uhlíku), kvůli štěpení CO a CO₂ ve vzduchu, může ovlivnit přesnost měření uhlíku v roztavené oceli. Použití Ar atmosféry může zlepšit detekci uhlíku a minimalizovat zásah vzduchové atmosféry do měření. Při atmosférickém tlaku (10⁵ Pa) se tvoří plazma vysoké teploty a vysoké hustoty, uskutečňuje se vyzařování silného spojitého záření a uskutečňuje se samoabsorpce. To snižuje citlivost systému a linearitu kalibrační křivky. Jednou cestou ke zlepšení detekční citlivosti je použití synchronizované detekce. Další cestou je snížení tlaku ochranného plynu. Emisní charakteristiky, vytvořené různými druhy vzorků, jsou značně odlišné. Při spektrochemické analýze jsou pro různé kovy někdy potřeba různá detekční okna.

Proměnné, které jsou považovány za důležité při analýze pevných látek, jsou energie laseru, stupeň zaostření, rychlost posunu vzorku, ochranný plyn, znečištění povrchu a hladkost povrchu. Nejdůležitějšími faktory, které zlepšují přesnost LIBS, jsou rychlost posunu vzorku, pulzní energie laseru, průměrný počet spekter. Naopak

parametry jako zpoždění (gate delay), drsnost povrchu, nebo korekce pozadí, mají na přesnost měření malý vliv.

1.4.2 Kapalné látky

Analýza kapalin metodou LIBS nebyla do roku 1984 provedena. LIBS pro kapalné látky může být v podání laserového svazku zaostřeného v objemu kapaliny nebo na jejím povrchu. Bulk analýza nevyžaduje stálý volný povrch kapaliny. Vyhneme se tak rozstříku kapaliny v důsledku tlakové vlny plazmatu, která se šíří povrchem kapaliny a může způsobit znečištění optických součástí. Na druhou stranu je nutné použít kapalinu, která je propustná pro vlnovou délku laseru a analytické čáry. Pokud se plazma vytvoří uvnitř kapaliny, atomové a iontové emise mají relativně krátkou životnost v porovnání s jiskrou ve vzduchu. Taktéž se současně objevují emise spojitěho pozadí, neutrální a ionizované atomy a jednotlivé molekuly. Proto časově řešené měření nemůže efektivně eliminovat spektrální interference. Studie, které zkoumaly vliv vlnové délky laseru na analýzu kapalin metodou LIBS, ukázaly, že 532 nm laserový svazek vytvořil velmi silné spojitě pozadí, které interferuje se signálem stanovované složky. Oproti tomu 193 nm laserový svazek vytvořil jednotlivé řádkové hodnoty signálu s relativně slabším plazmatem. Vylepšení S/B u laseru s krátkou vlnovou délkou je patrné proto, že LIP proces se stal méně tepelným a optická energie je výhodněji spojena s cílem. To zabraňuje násilné ablaci, zatímco kapalina absorbuje energii laseru a umožňuje měření.

Limit detekce v kapalinách je dostačující pro měření pouze hlavních a vedlejších druhů. Pro vylepšení limitu detekce v kapalinách byly testovány různé metody. Metoda využívající dvou po sobě jdoucích (sekvenčních) impulzů, vzorkujících stejný objem, ukázala výrazné zlepšení limitů detekce některých prvků. Dvě jiskry se prostorově překrývají a dočasně oddělují. První jiskra vypařuje kapalinu a vytváří plynnou dutinu. Druhá jiskra excituje vypařený materiál. Detekční limit pro bróm (Br) byl použitím sekvenční metody zlepšen 15x. Ačkoliv citlivost Li (lithia) a Na (sodíku) se pomocí této metody dvojité jiskry nezlepšila.

Limity detekce se u některých prvků zlepšily vytvořením laserové jiskry na povrchu kapaliny. To má za následek vytvoření jiskry o vyšší teplotě, než uvnitř objemu kapaliny. Uran mohl být v objemu kapaliny detekován při množství $300 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Zatímco na povrchu kapaliny může být dosaženo detekčního limitu $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

Při měření v kapalinách je také vhodné poslat laserový paprsek skrz dno, nebo skrz stěnu směsi, abychom předešli optické interferenci při rozstříku kapaliny, nebo při uvolňování bublinek na rozhraní kapaliny a plynu. Dlouhé spektrální průměrování by mělo pomoci zlepšit kolísání mezi jednotlivými impulzy v kapalinách.

1.4.3 Plynné látky

Průraz v plynech při atmosférickém tlaku spočívá v mechanismu kaskádové ionizace, kde práh je přímo úměrný ionizačnímu potenciálu plynu a nepřímo úměrný frekvenci srážek. Prahový průraz (breakdown threshold) závisí na vlnové délce laseru, tlaku plynu a na energii laseru. Experimentálně zjištěný prahový průraz (breakdown threshold) je mnohem nižší, než je teoreticky předpokládáno, protože přítomnost aerosolu vyvolává aerosolem buzený průraz. Mechanismus aerosolového průrazu není zcela pochopen, ale experimentální data ukazují, že aerosoly působící jako prachové bublinky (seeds) mohou značně snížit prahový průraz (breakdown threshold) čistého plynu. Aerosolem vyvolaný průraz má silnou souvislost s druhem plynu, tlakem a vlnovou délkou. Za přítomnosti mikročástic aerosolu a nečistot, je prahový průraz (breakdown threshold) v plynu nepřímo úměrný velikosti zaostřeného laserové svazku. To proto, že pravděpodobnost nalezení částice o dostačující velikosti v zaostřeném objemu je vyšší.

Laserem vyvolaný průraz v plynu má typicky teplotu plazmy 20 000 K a elektronovou hustotu $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Při LIP ve vzduchu mohou být pozorovány emise CN. CN je vytvořeno reakcí C a N v jiskře. Intenzita CN pásma závisí na koncentraci složky, která obsahuje C v proudícím plynu. Prvky v spektrální oblasti, pokryté CN pásmem, mají horší citlivost kvůli spektrální interferenci.

LIBS může měřit plynný vzorek přímo, nepotřebuje přípravu vzorku. Obecně je přesnost měření v plynu relativně slabá, především kvůli malému objemu vzorku a jeho nehomogenitě. Částice v plynu o různých velikostech mohou způsobit, že průraz nastane v různých místech podél osy paprsku laseru. To vede ke značnému kolísání signálu. Proměnné, které ovlivňují charakteristiku LIBS spektra v plynu jsou: velikost částic, tlak plynu, teplota, energie laseru. Pro kvantitativní měření by se měl kalibrační postup přibližovat co nejvíce podmínkám měření.

1.5 Poruchy, poruchové vlivy (Interference)

V LIBS se obecně vyskytují tři druhy poruch: samoabsorpce, spektrální překrytí (interference spektrální čáry, pásmová interference) a vliv matrice (chemická porucha). Samoabsorpce se objevuje, když jsou emise z teplejší oblasti absorbovány chladnějšími atomy, které jsou obklopeny vysokoteplotním jádrem plazmatu. Abychom předešli problémům se samoabsorpcí, měly by být rezonanční čáry používány pro měření stopových prvků.

Poruchy kvůli spektrálnímu překrytí jsou velmi časté, protože rozlišení závisí na použitém monochromátoru. Emisní čáry jsou často umístěny na pásma, která jsou emitována oxidy a dalšími druhy molekul ve vzduchu. Nutná je korekce pozadí pro pásmové emise. Absolutní intenzita čáry stanovované složky, může být získána odečtením výšky vrcholu od pozadí signálu.

Fyzikální a chemické vlastnosti vzorku mohou ovlivnit složení plazmy, jedná se o jev známý jako „matrix effect“. Matrix efekt může vést k tomu, že vzorek je rozrušován různě. To bylo objeveno při měření tenké folie ze slitiny Zn-Cu, při kterém byl stanovený hmotnostní poměr Zn/Cu až o 30% větší, než při měření normálního vzorku (nezávisle na energii laseru, počtu impulsů). Vliv základní hmoty se může vyskytovat kvůli neúplnému vypaření, resp. rozprášení v LIP. Některé výzkumy doporučují, aby byl do kalibrace zahrnut opravný součinitel, aby se tak zamezilo vlivu základní hmoty.

Interference stejného prvku, rozštěpeného z molekul v atmosféře, může někdy ovlivnit stanovovanou koncentraci. Při měření uhlíku ve vzduchu jsou molekuly CO_2 blízko jiskry rozštěpeny. Rozštěpené atomy uhlíku se připojí k těm, které jsou vyprášeny ze vzorku. To způsobuje vyšší koncentraci uhlíku. Pro zlepšení měření uhlíku se musí LIBS provádět v prostředí, kde se nevyskytuje CO_2 . Pro měření uhlíku v oceli je vhodná atmosféra dusíku, ta totiž eliminuje zbytkové emise uhlíku.

Další typy poruch zahrnují: kolísání (fluktuaci) signálu kvůli částicím a přesycení detektoru velmi silným signálem. Vzhledem k experimentální omezenosti jsou někdy potřeba schémata výběru určitých dat, aby se vyloučila některá zkreslená data. Rezonanční čáry nejsou často nejvhodnější pro kvantitativní analýzu, protože jsou náchylné k samoabsorpci. Snížením tlaku okolní atmosféry můžeme minimalizovat výskyt samo-obrácených (self-reversed) emisí.

Protože podmínky plazmy kolísají od impulsu k impulsu a je složité regulovat všechny proměnné spojené s podmínkami rozrušení, je obecně zaváděn vnitřní standard (internal standard), aby se kompenzovaly různé výkyvy plazmatu. Vnitřní standard je hlavním prvkem vzorku. Koncentrace vnitřního standardu je známá a je vždy stejná. Emisní čára vnitřního standardu je vybrána pro měření relativní koncentrace dalších prvků ve vzorku použitím koeficientu intenzity. Koeficient intenzity převádí analytní čáru na standardní čáru. Čára vnitřního standardu je vybrána tak, aby budící energie a částečné funkce analytu a vnitřních standardních čar byly přibližně shodné, a kompenzovaly tak změny v plazmě. Abychom minimalizovali vliv spektrální poruchy detekčního systému v různých spektrálních oblastech, analytní i standardní čáry by měly být vybrány ze stejné oblasti spektra. Matrix efekt nemůže být vnitřním standardem korigován. Požadavky k provedení měření nezávislého na matici použitím vnitřního standardu jsou následující. Úplné rozprášení (atomizace) částecek a kapiček v mikrop plazmatu s LTE (lokální teplotní rovnováha). Koeficienty intenzity čárových dvojic různých prvků s přibližně stejnou budící energií musí být závislé pouze na koncentračních koeficientech v různých maticích.

1.6 Porovnání s jinými spektroskopickými metodami

LIBS má oproti klasickým metodám několik výhod. V LIBS je použitý vysoko-energetický laserový svazek paprsků k tomu, aby vytvořil atomové emise z ohniskového objemu. Tím pádem poskytuje prostorově a časově rozlišené měření. Vyžaduje pouze malé množství vzorku a minimální přípravu vzorku. Hradlová detekce (gate detection) se zesíleným detekčním systémem odděluje emise pozadí a zlepšuje detekční limit. Při vhodně vybraných atomových čárách může být souběžně monitorováno více druhů prvků ve vybrané oblasti spektra. A navíc má LIBS schopnosti monitorování na dálku, jelikož může být jiskra vytvořena ve vzdálené oblasti.

AAS se používá ke zjištění přítomnosti a množství kovových atomů ve velmi zředěných roztocích. Má široké použití v laboratořích, které zkoumají čistotu vody. Zvolená vlnová délka z vybrané spektrální výbojky (spectral lamp) prostupuje skrz páru vzorku. Atomizovaný prvek v průběhu času absorbuje světelnou energii. Koncentrace je stanovena pomocí kalibrační křivky. Roztok vzorku může být rozprášen průchodem elektrického náboje přes grafitovou trubku, která obsahuje stanovovanou složku

(atomová absorpce grafitovou kyvetou – AA). Roztok vzorku může být rozprášen také pomocí plamene (plamenová AA). Technologie AA grafitovou kyvetou často vykazuje 1000x zlepšení citlivosti oproti plamenové AA.

ICPAES měří intenzity vyzařovaného světla z každého prvku během jeho atomizace a ionizace v plazmě. Stejně jako AES (atomová emisní spektrometrie), má ICPAES schopnosti souběžného víceprvkového měření. Atomizace je úplnější v systému ICP (indukčně vázané plazma), než v systému AAS. A proto hodnoty LOD (limit detekce) jsou u ICPAES obecně nižší, než pro AAS. Na druhou stranu, protože teplota ICP je o hodně větší než pro AAS, spektrální interference bude problematičtější pro ICPAES, než pro AAS. Teplota v příčném průřezu plazmy je relativně stálá, v důsledku toho se vyskytují samoabsorpce a samo-reverzní jevy.

XFS je spektroskopická metoda pro pevné látky. Sekundární rentgenová emise je zde vyvolána rozrušením vzorku rentgenovými paprsky. Rentgenové paprsky uvolňují elektrony z vnitřního obalu. Elektrony z vnějšího obalu vysílají během procesu fotony. Vlnová délka fotonů závisí na rozdílu energie mezi orbitalem vnější a vnitřní vrstvy elektronů. Množství fluorescence je velmi závislé na vzorku. Kvantitativní analýza vyžaduje kalibraci vzorkem, který má shodnou matici. XFS může poskytovat rychlou kvantitativní analýzu pro různé vzorky. Avšak XFS nelze uplatnit na lehké prvky ($M < 10$) jako např. Be, B a Li. Protože XFS signál je vytvářen z velké tloušťky vzorku, může se objevit samoabsorpce nebo rozptyl. Je známo, že tato metoda trpí výraznou poruchou z matrice, která je způsobena buď absorpcí prvků z matrice, nebo zvýšením emise prvků v matrici.

1.6.1 Příprava vzorku

Plazma laseru je přímým nástrojem vzorkování. Použito je pouze mále množství vzorku. Laser připravuje i rozrušuje vzorky v jednom kroku. Proto je v porovnání s ostatními klasickými metodami potřeba jen minimální příprava vzorku. Také se zabrání možnému znečištění při složitých a časově náročných přípravných procedurách. Ale protože se vždy odejme a analyzuje pouze malé množství vzorku, přesnost a správnost měření závisí na homogenitě vzorku.

Typická příprava vzorku v AAS zahrnuje rozpuštění pevného vzorku v kyselém roztoku. Nutný je roztok s vhodnou kyselinou, s činidlem potlačujícím ionizaci a s modifikátorem matrice. Zředěný roztok je nasát do rozprašovače (tj. plamen nebo

pec), aby rozprášil vzorek. Vzduchové vzorky jsou jímány na filtr. Částice nasbírané na filtru jsou rozpuštěny v kyselině, aby vytvořili roztok, který je analyzován klasickou metodou AA. Plamen AA spotřebuje milimetry vzorku. Postup přípravy vzorku pro AAS je obecně časově náročný, takže nepodporuje on-line měření.

V ICPAES může být vzorkem aerosol, tepelně vytvořená pára nebo jemný prášek. Vzorek je přenesen do horké plazmy na hlavici trubice, pomocí proudu Ar. Argon proudí rychlostí zhruba $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ skrz centrální křemennou trubici ICP hořáku. Typicky je vzorek rozředěn do roztoku, který je potom zmlžen (nebulized) do ICP systému. K postupnému dodání roztoku do plazmy je často používán automatický dávkovač. Je to lákavá metoda pro analýzu geologických materiálů díky její více-prvkové schopnosti (schopna analyzovat více prvků najednou). Ale vzorky musí být nejdříve rozpuštěny. Aby se rozpustilo co nejvíce možných prvků, jsou potřeba různé chemické postupy. Při ICP měření se nejdříve vysuší prášek vzorku v troubě, při teplotě $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 2 hodin. Určitá hmotnost vysušeného vzorku se poté digeruje (digest) se směsí HCl a destilované vody, v digestoři při teplotě $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ přes noc. Digerované vzorky jsou poté vloženy do odměrné baňky pro analýzu. Při LIBS analýze stejného typu vzorku se malé množství vzorku stlačí do kotouče. Vzorek se připevní k posuvnému zařízení a vloží se do vzorkovací komory. Měření LIBS začne poté, co se v komoře sníží tlak na zhruba 10^{-1} Pa . Čas nutný k přípravě vzorku při LIBS analýze, včetně času nutného k vytvoření vakua v komoře, je méně než jedna hodina. To je mnohem nižší než je nutné pro ICP měření.

XFS může být použito k analýze rozmanitého množství vzorků. Kapalně vzorky, od vody až po olej, v podstatě nevyžadují žádnou přípravu. Mnoho pevných vzorků, v případě že jsou homogenní, může být obrobena do vhodného tvaru a přímo zkoumáno. Nehomogenní vzorky, jako třeba ruda, nebo biologické materiály, se musí rozdrtit nebo roztavit. Homogenní materiál může být pro analýzu rozpouštěn, stejně jako kapalně vzorky, následně stlačen do tvaru tablety, nebo odlit stejně jako vzorek skla. XFS může být také použito pro analýzu znečištění ovzduší. Vzorek vzduchu může být zachycen skrz komín, který se skládá z filtrů s mikropóry a poté je přímo analyzován metodou XFS. Ačkoliv má XFS schopnost přímého měření, trpí při přímém měření vážnějším matrix efektem než LIBS. A navíc XFS nemá schopnost analýzy na dálku, zatímco LIBS může použít optických vláken k vykonání měření na dálku.

Pokud porovnáme LIBS s ICP, AAS a XFS, dojdeme k závěru, že LIBS a XFS vyžadují pouze minimální přípravu vzorku. AA a ICP vyžadují destruktivní a relativně složité a časově náročné přípravy vzorku, které mohou vnášet do měření nekontrolovatelné chyby.

1.6.2 Vzorkovací rychlost

LIBS je technologie založená na optické emisi (optickém záření). Může vykonávat více-prvkové měření. Obecně může LIBS vytvořit užitečné výsledky během 3 až 60 sekund. Rychlost vzorkování závisí na rychlosti opakování laseru a na koncentraci vzorku. XFS spektra jsou relativně jednoduchá a metoda je nedestruktivní. Rychlost (1 až 10 min) a jednoduchost postupu dovolují, aby byla více-prvková analýza provedena během několika minut. ICP a AAS mohou mít čas vzorkování menší než 1 min. Ale příprava vzorku často zabere několik hodin.

1.6.3 Správnost a přesnost

Správnost a přesnost jsou obecně užívány ke stanovení kvality měřicí metody. Přesnost je měřítkem stupně opakovatelnosti měření. Obvykle je udávána jako RSD nastavení opakovaných měření. Správnost je používána ke stanovení rozdílu mezi stanovenou měřicí metodou a standardní metodou. Obecně je vyjádřena jako RA. Velikostní a excitační charakteristiky LIP mohou ovlivnit množství vypařeného vzorku. Mohou ovlivnit také stupeň excitace a tím pádem ovlivnit správnost a přesnost měření. Obvyklá přesnost LIBS je 5 až 20%. Kolísání laseru mezi jednotlivými impulzy (shot-to-shot) způsobuje rozdílnosti ve vlastnostech plazmatu, a proto ovlivňuje velikost signálu prvku a tím pádem snižuje přesnost LIBS. Abychom zlepšili přesnost LIBS, musí být zprůměrována spektra z několika laserových impulzů, aby se snížila statistická chyba vyvolaná kolísáním mezi jednotlivými impulzy (shot-to-shot).

Správnost LIBS závisí na složení vzorku, homogenitě, podmínkách povrchu a na velikosti vytvořených částic. Matrice vzorku může ovlivnit množství prvku, odebraného ze základní hmoty a tím ovlivnit signál LIBS. Protože LIBS analyzuje pouze malé množství vzorku, může být výsledek zkreslený v případě, že složení odebraného vzorku není stejné, jako složení celého objemu vzorku. Správnost měření se může v nehomogenních vzorcích zlepšit měřením na více místech.

Pro měření LIBS, které je založeno na teoretické analýze koeficientu intenzity emisní čáry, závisí správnost na spektroskopických konstantách, odvozené teplotě a hustotě elektronů. Nejistota těchto parametrů je obvykle větší než 25%. Proto to není příliš správná analytická metoda pro LIBS. Nejlepší dosažená správnost touto metodou je zhruba 10%.

Pokud jsou podmínky LIP opakovatelné, kalibrace pomocí intenzity emisní čáry je slibnějším nástrojem analýzy. Správnost této metody spočívá v měření absolutní intenzity, a proto je ovlivněna kolísáním laseru mezi jednotlivými impulzy (shot-to-shot) a velikostí částic. Také tento typ kalibrace vykazuje snížení citlivosti při vysokých koncentracích, a to kvůli samoabsorpci v laserovém oblaku.

Citlivost AAS závisí na prvku, ale obvykle je v oblasti ppm (10^{-6}) pro plamenovou AA a v oblasti ppb (10^{-9}) pro grafitovou AA. Koncentrační techniky umožňují dokonce ještě nižší úrovně detekce. Její přesnost je funkcí několika podmínek. RSD spojená s plamenovou absorpcí je běžně v řádu 1 až 2%.

Nedávno byl oceněn potenciál LIBS jako monitorovacího nástroje při práci v „terénu“. Yamamoto a kol. porovnali účinnost přenosné LIBS a přenosné XFS jednotky. Jako testovací vzorek zvolili ověřenou zeminu (půdu), aby stanovili koncentraci Sr v půdě. XFS měření bylo získáno pomocí přenosné jednotky SpectraceTM 9000 s integrovaným časem 200s. LIBS bylo vykonáno s integračním časem 10s (10 laserových jisker). Půda měla koncentraci Sr v rozmezí 26 – 380 ppm. Koncentrace Sr byly metodou LIBS měřeny ve všech vzorcích, kromě vzorku obsahujícího 26 ppm Sr, což je pod detekčním limitem. Přesnost LIBS byla v rozmezí 3 až 18% a přesnost XFS byla v rozmezí 3 až 23%. RA získané z těchto měření bylo 0 až 44% pro LIBS a 9 až 44% pro XFS. Přenosné LIBS má tedy srovnatelnou přesnost a správnost jako přenosná XFS jednotka. Ale přenosné LIBS má mírně slabší citlivost pro Sr, než přenosná XFS jednotka. Tato studie ukazuje, že LIBS má stejné schopnosti pro monitorování půdy jako XFS.[3]

2 Laserový optický emisní spektrometr

Solar TII LEA S-500

Laserový optický emisní spektrometr (LIBS) je založen na odpaření části vzorku laserovým zářením a registraci emisního záření excitovaných atomů. Vzniklé elektromagnetické záření v UV a viditelné oblasti je charakteristické pro prvky přítomné ve vzorku. Analýzou získaného optického spektra můžeme určit jak kvalitativní chemické složení (z polohy čar), tak kvantitativní složení (z intenzity čar) vzorku.

Výhody přístroje:

- vzorky není třeba rozkládat nebo složitě upravovat
- poskytuje velmi rychle (30 s až 3 min) celé spektrum, rychlá komplexní analýza vzorků
- rychlá analýza jak hlavních matričních komponent, tak i nízkých koncentrací (dolní hranice podle prvků 0,1 až 10 ppm)
- dovoluje kvantitativní chemickou analýzu v řadě speciálních případů (uhlík v oceli, vměstky v kovech i nekovových materiálech, zbytky katalyzátorů a barviva v polymerech, obsah nebezpečných prvků Pb, Cd, Cr, Hg atd. v různých materiálech a odpadech)
- možnost analýzy i malých částic, drátů, prášků apod.

Nevýhody přístroje:

- nelze analyzovat kapalné vzorky[4]

2.1 Základy provozu

2.1.1 Laser

Analýzátor používá dvou-impulsní Q-komutovaný Nd:YAG laser generující záření o vlnové délce 1064 nm.

Princip laseru je založen na vytváření vynuceného záření v aktivních krystalech Nd³⁺:YAG vybuzených xenonovou výbojkou. Pro generování impulzů o hodnotě

řádově v ns je použité Q-přepínání laserových rezonátorů přes $\lambda/4$ Q-přepínače podle DKDP krystalů.

Optický systém dovolující sbíhavost dvou paprsků stejných laserových rezonátorů se používá ke generování dvoj-impulzního záření. Speciální optické uspořádání poskytne souběžné buzení dvou základních aktivních prvků použitím jedné výbojky. Výbojka a dva základní aktivní prvky jsou nasazeny na reflektoru (odrazové sklo) z křemenného skla mající difúzní reflexní povlak. Reflektor poskytne jednotné osvětlení aktivních prvků a oddělení UV záření vytvořené výbojkou. Část vybuzeného záření po průchodu do absorpčního pásma Nd^{+3} iontů přejde do excitovaného stavu, čímž se zvýší inverzní obsazení. Při dosažení inverzního prahu laser spouští tvorbu koherentních (souvislých) impulzů světla.

Laser je užívaný jako impulsní zdroj záření, jehož výstup je soustředěný na povrch analyzovaného materiálu. Při velmi vysoké výstupní hustotě výkonu je část materiálu v mikrogramech vystřelena z povrchu – proces známý jako laserová ablace. Na povrchu materiálu je vytvořena krátkodobá ale vysoce světelná plazma. Spektrum záření plazmatu podává informace o prvkovém složení materiálu.

Specifickou vlastností použitého laseru je schopnost pracovat v dvoj-impulzním režimu, kde jsou vytvářeny dva laserové impulzy se stejnými parametry a impulzním zpožděním (0-20 μs) po prvním impulzu stanoveným operátorem.

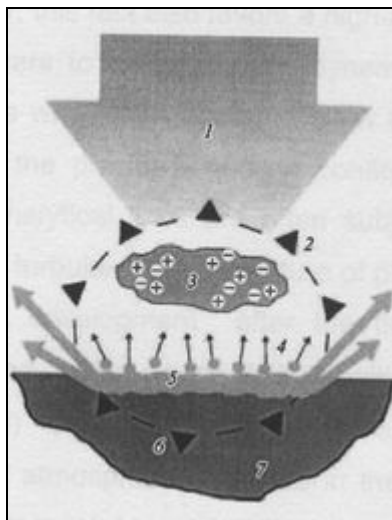
Dvoj-impulzní režim je ve skutečnosti vysokofrekvenční režim, kdy dva impulzy jsou generovány (vytvořeny) opakovaně rychlostí impulzu 1 MHz.

Laserový paprsek je soustředěný na povrch materiálu na základě optického systému s proměnnou ohniskovou vzdáleností. Při zaostření laseru s impulzem 10 ns, s energií mezi 80 až 150 mJ, s průměrem bodu 0,2 – 1,2 mm může být na povrchu materiálu dosažena hustota záření 0,7 – 50 HW/cm^2 .

Laser v analyzátoru se současně používá jako systém pro vzorkování, pro atomizaci (rozprašování) materiálu, excitaci emisního spektra atomů a v některých případech jako systém pro přípravu vzorku.

2.1.2 Výroba plazmy

Berou se v úvahu zjednodušené modely LIBS, v kterých se impulsní laser používá jako excitační zdroj pro jedno nebo dvoj-impulzní režim laserové činnosti.



Obrázek 3. 1 – laserový paprsek, 2 – čelní tlaková vlna rozšiřující se z oblasti plazmatu, 3 – plazma, 4 – vypařování materiálu, 5 – roztavený materiál rozkládající se v bodě laseru po tlakové vlně, 6 – čelní tlaková vlna v materiálu, 7 – neprůhledný materiál

Pohlčení laserové impulsní energie materiálem vede k ohřívání, tavení a vypařování několika mikrogramů materiálu (Obrázek 3).

Částice materiálu se pohybují v oblasti plazmatu vysokou ultrazvukovou (nadvukovou) rychlostí, vytváří oblast se zvýšeným tlakem na rozhraní plazma-vzduch, a tím pádem chrání částice před pohybem počáteční rychlostí. Výsledkem je, že na rozhraní plazma-vzduch je vytvořena oblast kompaktního plazmatu, která chrání před energií laserového pulzu. Působí jako „ochranný energetický štít“.

Tato energie tedy nemůže dosáhnout k povrchu vzorku, protože je částečně odražena a částečně pohlcena na rozhraní plazma-vzduch. Energie absorbovaná na rozhraní plazma-vzduch způsobuje, že vázané elektrony přejdou do volného stavu. Díky ochrannému energetickému štítu se proces vypařování vzorku zastaví. Oblast plazmatu pokračuje v rozpínání, tím dochází k „vypouštění“ atmosféry v okolí expanze plazmatu. Poté, co se přestanou vyvíjet laserové pulzy, začíná plazma velmi rychle chladnout.

Dopad jediného laserového pulzu tak má za následek výron plazmatu do poměrně hustého vzduchového média, které má atmosférický tlak a pokojovou teplotu (300K). Kompaktní plazmový oblak, který se skládá z erozního a vzduchového plazmatu, je vytvořen v určité vzdálenosti od povrchu vzorku a chrání ho před energií laseru. V tomto případě je pulzní laserová energie využita neúčinně pro rozvoj erozního plazmatu. Navíc, tento fakt také velmi podporuje kontinuum. Vzhledem k těmto důvodům se plazma nachází ve stavu termodynamické rovnováhy pouze po krátký časový úsek, což často neumožňuje detekci emisního spektra oproti pozadí kontinua. Kromě toho při tomto procesu jsou často analytické čáry vystaveny re-absorpci, což je spojeno zejména s turbulentní (vírovou) povahou plazmového uskupení.

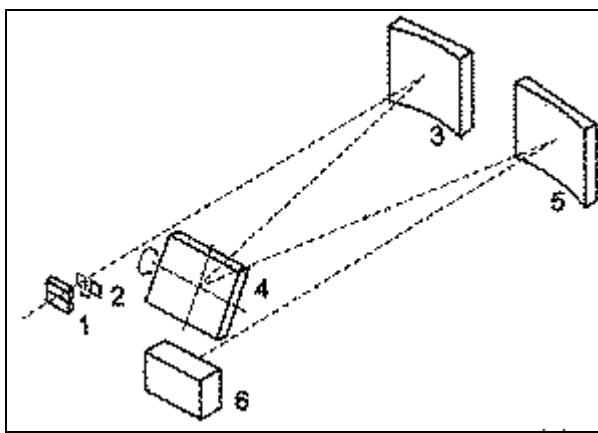
Vývoj plazmatu po druhém laserovém pulzu následuje se zpožděním 5-15 μ s (zpoždění bylo empiricky stanoveno). Oproti vývoji plazmatu po prvním laserovém pulzu, vývoj plazmatu po druhém laserovém pulzu nastává v produktech prvotního plazmatu, které mají vysokou teplotu a nízký atmosférický tlak v povrchové vrstvě. Kromě toho, analytická oblast nemá žádný čas na ochlazení, což zvyšuje účinnost energie při procesu tavení a vypařování vzorku. V takovýchto podmínkách se vypařovaný materiál nesetkává s odporem vzduchu a vývoj erozního plazmatu je charakterizován laminárně, tj. svítící dvojice se šíří po přímce, tedy bez vírů. V tomto případě se nebude formovat vrstva kompaktního ochranného erozního plazmatu. Účinnost energie tohoto procesu se zvyšuje, dovoluje plazmatu, aby dosáhlo teploty, při které se emise stane teplotně nezávislá. A tím pádem je proces méně citlivý k různorodým experimentálním podmínkám. Také se prodlužuje časový úsek stavu termodynamické rovnováhy a tím se zvyšuje intenzita užitečné emise plazmatu oproti pozadí kontinua, takže se objevuje možnost získat spektrální čáry prvků s vyšší ionizační energií.

Výše zmíněné faktory jsou při spektrální detekci příznivé pro poměr signálu k šumu (signal-to-noise ratio = SNR [dB]). Také snižují práh detekce a minimalizují složky náhodných chyb měření. Laminární povaha plazmatu snižuje čárovou re-absorpci.

2.1.3 Spektrograf

Plazmatem vyzařované (emitované) světlo se nedostane ke spektrografu, dokud se atomy a ionty nevrátí zpět do původního nevybuzeného (neexcitovaného) stavu.

Spektrograf se používá pro „sběr“ elektromagnetického záření, které je vyzařováno vybuzenými (excitovanými) atomy plazmatu. Spektrograf se používá také pro prostorovou disperzi světla na jeho monochromatické složky, aby se dalo zjistit rozdělení vlnových délek (detekce atomového emisního spektra).



Obrázek 4. Schématické znázornění spektrálního kanálu.

1 – vstupní štěrbina, 2 – clona, 3 – sférické (kulovité) zrcadlo, objektiv kolimátoru, 4 – difrakční mřížka, 5 – sférické (kulovité) zrcadlo, objektiv digitální kamery, 6 – detektor (digitální kamera)

Vstupní štěrbina (1) je umístěna v ohnisku sférického zrcadla (3). Kombinace vstupní štěrby (1) a sférického zrcadla (3) umožňuje, aby neuspořádané světelné paprsky dopadaly na difrakční mřížku (4) rovnoběžně. Mřížka (4) je zde kvůli rozkladu elektromagnetického záření na jeho monochromatické složky. Sférické zrcadlo (5) je použito k vytvoření monochromatického obrazu vstupní štěrby (1) v její ohniskové rovině, kam je umístěno okno detekčního systému (6). Tudíž diskrétní nebo spojitý celek monochromatického obrazu štěrby je umístěn v ohniskové rovině.

Aby se dal změnit spektrální interval, mřížka (4) rotuje kolem osy, která prochází středem mřížky ve směru vrypů. Při rotaci mřížky se snižuje rozlišení, to je ovšem kompenzováno souběžnou rotací vstupní štěrby. Při tomto způsobu je detekována určitá oblast spektra, což závisí na příslušné pozici mřížky.

Šířka vstupní štěrby ovlivňuje rozlišení a výkon analyzáru. Protože při některých pracovních režimech analyzáru může operátor nastavit šířku vstupní štěrby, udáváme měřítko pro „normální“ optimální nastavení šířky štěrby:

$$a_n = \frac{\lambda}{b_1} \cdot F_1$$

kde: a_n – normální šířka štěrby

F_1 – ohnisková vzdálenost objektivu kolimátoru (500 mm)

λ – vlnová délka

b_1 – lineární vzdálenost membrány omezující šířku paprsku, tj. mřížková lineární délka (90 mm)

Normální šířka štěrby je stanovena pomocí Rayleighova koeficientu. Výkonnost analyzáru může být postupně zvyšována se zvětšováním šířky štěrby součinitelem 10 až 20 (15 – 35 μm), takže CCD detektor v chodu podstatně převyšuje spočítané Rayleighovo rozlišení.

Konstrukční parametry spektrografu mohou být voleny v závislosti na analyzovaných látkách a materiálech.

Hlavními parametry spektrografu jsou spektrální odezva, rozlišení a výkonnost.

Lineární disperze je nejvíce informativním parametrem analyzáru. Charakterizuje lineární vzdálenost (měřenou v ohniskové rovině zařízení) mezi paprsky dvou blízkých vlnových délek – $d\lambda/d\lambda$. Rozměr této jednotky je mm/nm. V případě potřeby může být tato jednotka snadno převedena na $d\lambda/\text{pixel}$, což je okamžitá hodnota výkonnosti pro zařízení používající CCD detektor.

Lineární disperze difrakční mřížky je funkční závislostí hustoty vrypů v mřížce a také funkcí ohniskové vzdálenosti objektivu detekčního systému. Čím je vyšší počet vrypů na milimetr a čím delší ohnisková vzdálenost, tím více informativní je spektrum analyzovaných vlnových délek. Ačkoliv se zvětšující se hustotou vrypů se zvyšuje také lineární disperze. Při pevně daných celkových rozměrech analyzáru je tímto možné zredukovat rozmezí detekovatelných vlnových délek a také zúžit spektrální interval v čase.

2.1.4 Detektor (lineární pole CCD)

Jak už bylo zmíněno výše, emise plazmatu není konstantní s časem, ale v průběhu vývoje se mění od nuly do maxima a poté opět klesá k nule. V počátečních a konečných obdobích života plazmatu je intenzita spektrálních čar srovnatelná s kontinuem, které je produkováno volnými elektrony. Rozumně lze od detekčního systému očekávat časové rozlišení 1 μ s, aby bylo možné měřit spektrální intenzitu v nejvíce příhodném okamžiku. Vliv kontinua může být virtuálně eliminován různými výpočty.

Po obdržení zobrazovacího příkazu z laseru vyprodukuje detektor sekvenci synchronizujících pulzů.

Zobrazovací příkaz spouští tři skupiny sérií časových generátorů tím, že vytvoří časové intervaly. „Delay before accumulation“ (prodleva před akumulací), „Accumulation“ (akumulace), „Delay after accumulation“ (prodleva po akumulaci). Ukončení jednoho z časových intervalů automaticky zapříčiňuje start dalšího časového generátoru. Na konci časového intervalu „Delay after accumulation“ nastaví klopný obvod logickou 1 na tom výstupu, který je CCD detektorem iniciován. Na konci procesu nastaví klopný obvod na výstupu logickou 0. Poté je celý proces opakován.

Výše popsaný spektrograf a detektor tvoří spektrometr, pro jehož normální chod je důležité, aby byla mezi difrakční mřížkou a detektorem jemná shoda. Tato procedura je zajištěna pomocí softwaru „ATILLA2“.

2.1.5 Hardware-software systém pro řízení, zpracování a archivaci spektrálních a analyzovaných dat

Hardware-software systém (HSS) pro řízení, zpracování a archivaci spektrálních a analyzovaných dat vyústil v osobní počítač a software ATILLA2.

Software ATILLA2 je používán pro řízení operací analyzáru. Umožňuje také automatizaci procesu měření, zpracování, detekci a uložení dat, pro zajištění kvalitativní, semi-kvantitativní a kvantitativní analýzy chemického složení různých látek a materiálů.

Analytický program je vestavěný multifunkční příkaz v ATILLA2. Je naprogramován buďto ve výrobní továrně, nebo obsluhou (v případě, že obsluha nezávisle vyvíjí analytické programy). Při startu programu je vykonána řada operací.

Během těchto operací jsou vykonávány analýza chemického složení vzorku umístěného v pracovní komoře, dokumentace a archivace získaných dat.

Oblast je částí jednotlivého analytického programu. Je to program různých operací pro analyzátor, které se vykonávají za účelem rozrušení, detekce a zpracování spektra vzorku o určitém chemickém složení.

Pojem „Oblast“ („Region“) pochází z pojmu „Oblast spektra“ („spektrum region“). To je rozsah spektra detekovatelný při nastavené pozici mřížky. Kromě rozsahu spektra je Oblast charakterizována dalšími jevy, jakými jsou:

- seznam spektrálních čar (a samozřejmě příslušných prvků), které mají být ve spektru určeny, a algoritmy počítání intenzity čar
- seznam referenčních a kontrolních čar
- parametry rozrušení a detekce spektra (parametry laseru, spektrální kanál, detekční systém, systém čištění)
- seznam standardních vzorků
- kalibrační a re-kalibrační křivky
- náležitosti pro jednotlivé analytické programy

2.1.6 Servisní zařízení (obslužná zařízení)

Systém odstranění vzduchu z pracovní komory zajišťuje odstranění produktů plazmy z pracoviště obsluhy. V některých případech může být odsávací systém použit pro odstranění vzduchu z pracovní komory, aby se tak zlepšily výsledky měření (např. při stanovování obsahu uhlíku v železných slitinách). [4]

3 Vybrané těžké kovy – stříbro a chróm

Pro zkoumání těžkých kovů na textiliích byly vybrány stříbro (dusičnan stříbrný AgNO_3) a chróm (dichroman draselný $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, chlorid chromitý ClCr_3). Stříbro pro své antibakteriální účinky a chróm pro svoji toxicitu.

3.1 Stříbro

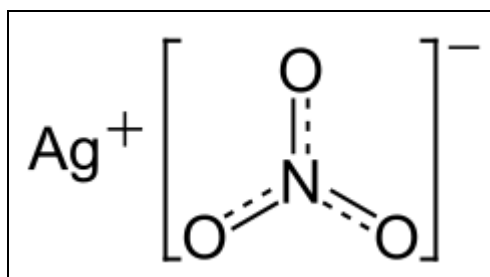
Stříbro obecně působí především baktericidně a desinfekčně. Je jednoznačně prokázáno, že koloidní stříbro ničí houby a plísně, zabíjí parazity, pomáhá regeneraci buněk, přitom je prakticky minimálně toxické pro vyšší organismy.

Stříbro v malých dávkách posiluje imunitní systém a zlepšuje odolnost organismu proti onemocnění především bakteriálními chorobami, působí proti stafylokokům i streptokokům. Působí pozitivně při léčbě některých kožních chorob jako jsou různé ekzémy, vyrážky a opary.

Baktericidních vlastností stříbra se využívá i při jednorázové dezinfekci menších zdrojů pitné vody (studny). Je součástí vojenských pohotovostních souprav, které umožní v terénu získat pitnou vodu i z velmi znečištěných zdrojů.

Ve vyšších dávkách a koncentracích je však působení stříbra na organismus negativní. Při styku pokožky roztoky Ag^+ dochází ke vzniku tmavých skvrn – komplexních sloučenin stříbra a bílkovin v pokožce. Dlouhodobý vysoký přísun stříbra vede k jeho ukládání do různých tkání, především do kostí. O případné karcinogenitě a míře toxických účinků solí stříbra se doposud vedou spory a probíhá zde další výzkum.[7]

3.1.1 Dusičnan stříbrný (AgNO_3)



Obrázek 5. Strukturní vzorec AgNO_3 .

- C – žíravé: které při styku s živou tkání mohou způsobit její zničení.
- N – nebezpečné pro životní prostředí: které po proniknutí do životního prostředí představují nebo mohou představovat okamžité nebo opožděné nebezpečí.




R-věty:




- R 34 – Způsobuje poleptání.
- R 50/53 – Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.



S-věty:

- S 26 – Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou a vyhledejte lékařskou pomoc.
- S 45 – V případě úrazu nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).
- S 60 – Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněn jako nebezpečný odpad.
- S 61 – Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy.[8]

3.1.2 Příklady využití stříbra na textiliích

ZDRAVOTNICTVÍ	
<p>Acticoat - antimikrobiální krytí s nanokrystalickým stříbrem pro infikované rány[8]</p>	 <p>Copyright Pears Health Cyber</p>
<p>Atrauman Ag – sterilní hydrofobní polyesterový mastný tyl s obsahem stříbra</p> <p>Systém vlhké terapie. Cíleně usmrcuje choroboplodné zárodky, aniž by do rány byly výrazně uvolňovány ionty stříbra. Zároveň chrání a ošetřuje okraje rány masťovým základem, čímž předchází maceraci. Nelepí se na spodinu rány, nově se tvořící tkáň není traumatizována. Hospodárné využití umožňuje aplikaci obvazu po dobu minimálně sedmi dní. Obvaz se může stříhat dle potřeby a dá se flexibilně využívat v kombinaci s dalšími hydroaktivními a tradičními kryty na rány.[8]</p>	 <p>Copyright Pears Health Cyber</p>
<p>Actisorb Plus - tkanina aktivního uhlí a 1% stříbra</p> <p>Značný sací účinek, ničí bakterie, čistí rány a odstraňuje zápach, vhodné pro rány kryté nektrózou pro fázi čištění. Prostředky s aktivním uhlím se rovněž uplatňují u silně secernujících ran v době čištění a granulace, antibakteriální účinek, podle stavu rány možno měnit až po 5 dnech. Aktivní uhlí absorbuje sekret rány a redukuje zápach.[8]</p>	 <p>Copyright Pears Health Cyber</p>
DĚTSKÝ TEXTIL	
<p>Ortopedické kalhotky</p> <p>Kalhotky jsou ušity ze speciální bavlněné látky, která obsahuje stříbrná vlákna nanosilver a to způsobuje, že kalhotky jsou antibakteriální.[9]</p>	

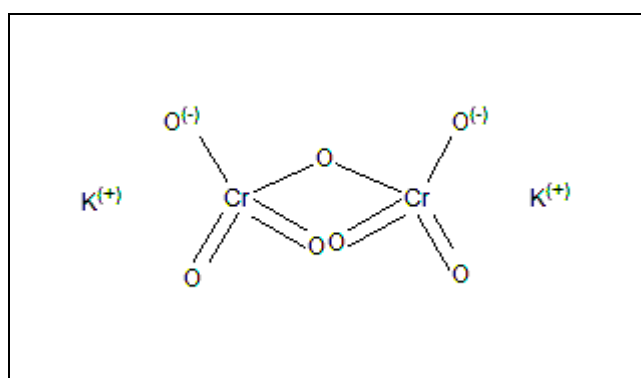
TEXTIL – SPORT A VOLNÝ ČAS	
<p>Termoprádlo</p> <p>Silver Man – jsou pánské spodky se zvýšeným zadním dílem a pohodlným designem.</p> <p>X-Static - je revoluční materiál společnosti Noble Fibre, obsahuje stříbrná vlákna 99,9% čistoty, která jsou do ní postupně vtkávaná tak, aby vytvářeli maximálně aktivní vrstvu.</p> <p>Vlákna jsou vyrobená z čistého stříbra bez jakýchkoliv chemických přísad- jsou netoxická pro uživatele i pro přírodu. Materiál má výjimečné termoregulační vlastnosti - 95% energie vyzařující z těla se odráží zpět k svému zdroji.</p> <p>Stříbro má přírodní antibakteriální účinek a už do první hodiny eliminuje až 99,9% bakterií, co nedokáže žádná jiná přírodní látka.</p> <p>Zabezpečuje prevenci před tvorbou plísní a nepříjemným pachem.[10]</p>	
<p>Ponožky</p> <p>Ponožky s přidáním stříbra eliminují zápach, kvasinkové a plísňové choroby a tím vytváří příjemné prostředí ve vycházkové, sportovní a pracovní obuvi. Nohy jsou po celodenní práci čerstvé a bez zápachu. Zlepšují pokožku noh, rozpraskaná a poškozená pokožka se dlouhodobým nošením ponožek s Ag stává hladkou. Přispívá k rychlejšímu hojení oděrek, prasklinek a puchýřků. Výrobky byly testovány v různých odvětvích sportu, vojsku (Irák, ČR), polská armáda na svých misích, hasiči ČR pod chem. obleky, atd.[11]</p>	
<p>Hygienické pomůcky</p>	
<p>Antibakteriální utěrka – podlaha</p> <p>Zilotex antibakteriální utěrka odstraňuje díky aktivnímu stříbru bakterie, kvasinky a houby (včetně nebezpečné bakterie escherichia coli). Slouží k udržování hygienické čistoty v domácnosti bez použití dezinfekčních prostředků a chemických látek.</p> <p>Díky nové technologii a speciálnímu výrobnímu postupu se podařilo integrovat do mikrovláken částice stříbra. Takto obohacená mikrovlákna uvolňují nepřetržitě stříbro a likvidují bakterie a houby.[12]</p>	

<p>Vložky do bot</p> <p>Vrchní vrstva : 84% polyester, 11% nylon, 5% stříbro + antibakteriální + deodorizující + speciálně vhodné pro podrážděnou pokožku. Spodní vrstva : Shocktech pěna.[13]</p>	
<p>FILTRY</p> <p>Alkoholické nápoje</p> <p>Filtrace destilátů (např. vodky Bismarck) probíhá přes stříbrné filtry.[14]</p>	
<p>Ve směsi s bavlnou či vlnou nachází stříbro uplatnění ve výrobě vzduchových filtrů do klimatizací.</p> <p>Skvělý systém čištění vzduchu; nanofotokatalytické a nanostříbrné filtry jsou nejvýkonnějším řešením k zamezení tvorby bakterií a k osvěžení vzduchu.[15]</p>	
<p>POTAHY NA MATRACE</p>	
<p>Fusion je hi-tech látka využívající antimikrobiální vlastnosti stříbra a uhlíku se svrchní látkou z viskózy. Perfektně sterilní antialergická látka Medic+Care a látka Genesi Soya složená ze tří základních přírodních elementů karbonu, stříbra a sóji.[16]</p>	
<p>MOBILNÍ TELEFONY</p> <p>Tkanina z příze opláštěvaná stříbrem odstíní elektromagnetické záření z mobilního telefonu stejně spolehlivě jako betonová zeď o tloušťce dvou metrů," upozorňují výzkumníci z Ústí nad Orlicí na eBlocker. Tkaninu, kterou vyvinula německá firma Zimmermann Weiler-Simmerberg, lze prát, čistit i žehlit. Vyrábějí se z ní pouzdra na mobilní telefony či náprsní kapsy pánských obleků. "Stále více zahraničních výrobců konfekce vybavuje vesty a saka vnitřními kapsami z tkaniny, jež díky vysokému podílu stříbra chrání spotřebitele před zářením z mobilu," potvrzuje ústav z Ústí nad Orlicí. Podšívkou proti záření možnosti stříbrných textilií nekončí. Americká firma O'Neill zase dala vzniknout sportovní bundě H4 Walkie Talkie s přípojkou pro mobilní telefon, který je umístěn v batohu. (Mluví se a poslouchá prostřednictvím mikrofonu na límci a sluchátka). Jiná bunda, Explore H4 Comm Ent., má na rukávu dokonce klávesnici, díky níž lze ovládat iPod.[17]</p>	

3.2 Chróm

Biologické účinky chrómu jsou silně závislé na mocenství, ve kterém se do organismu dostává. Zatímco trojmocný chróm je pokládán za převážně prospěšný a je nezbytnou součástí každodenní stravy, pak naopak šestimocný chróm působí negativně a je pokládán za potenciální karcinogen. Z těchto důvodů je při provádění zdravotních studií nutno důsledně zkoumat ne pouze obsah chrómu v prostředí, ale především to, v jaké formě (mocenství) se tento prvek setkává s živými organismy.[18]

3.2.1 Dichroman draselný ($K_2Cr_2O_7$)



Obrázek 6.Strukturní vzorec $K_2Cr_2O_7$

- T+ vysoce toxické: které po vdechnutí, požití nebo proniknutí kůží mohou i ve velmi malém množství způsobit akutní nebo chronické poškození zdraví nebo smrt.
- N nebezpečné pro životní prostředí: které po proniknutí do životního prostředí představují nebo mohou představovat okamžité nebo opožděné nebezpečí.
- O oxidující: které při styku s jinými látkami, zejména hořlavými, vyvolávají vysoce exotermní reakce.

R-věty:

- R 45 – Může vyvolat rakovinu.
- R 46 – Může vyvolat poškození dědičných vlastností.
- R 60 – Může poškodit reprodukční schopnost.
- R 61 – Může poškodit plod v těle matky.
- R 8 – Dotek s hořlavým materiálem může způsobit požár.

- R 21 – Zdraví škodlivý při styku s kůží.
- R 25 – Toxický při požití.
- R 26 – Vysoce toxický při vdechování.
- R 34 – Způsobuje poleptání.
- R 42/43 – Může vyvolat senzibilizaci při vdechování a při styku s kůží.
- R 48/23 – Toxický: nebezpečí vážného poškození zdraví při dlouhodobé expozici vdechováním.
- R 50/53 – Vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí.

S-věty:

- S 53 – Zamezte expozici - před použitím si obstarejte speciální instrukce.
- S 45 – V případě úrazu nebo necítíte-li se dobře, okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc (je-li možno, ukažte toto označení).
- S 60 – Tento materiál a jeho obal musí být zneškodněn jako nebezpečný odpad.
- S 61 – Zabraňte uvolnění do životního prostředí. Viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy.[19]

3.2.1.1 Toxicita dichromanu

Má všechny účinky rozpustných sloučenin Cr^{VI} . Dráždivý účinek na sliznice i karcinogenní účinek dichromanů alkalických kovů je poněkud větší než účinek obdobných chromanů. Při požití usmrcuje dávka 1 až 8 g. Požití 30 g vedlo k smrti po 30 minutách. Dávky mnohem menší než 1 g mají za následek poškození ledvin. Podle údajů o dávkách je možno považovat dichroman draselný za jedovatější než dichroman sodný a amonný, rozdíly jsou však nepatrné.[20]

3.2.2 Chlorid chromitý ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

- Xn – zdraví škodlivé: které po vdechnutí, požití nebo proniknutí kůží mohou způsobit akutní nebo chronické poškození zdraví nebo smrt.

R-věty:

- R 22 – Zdraví škodlivý při požití.
- R 36/37/38 – Dráždí oči, dýchací orgány a kůži.

S-věty:

- S 2 – Uchovávejte mimo dosah dětí.
- S 26 - Při zasažení očí okamžitě důkladně vypláchněte vodou
a vyhledejte lékařskou pomoc
- S 36/37/39 – Používejte vhodný ochranný oděv, ochranné rukavice
a ochranné brýle nebo obličejový štít
- S 46 – Při požití okamžitě vyhledejte lékařskou pomoc a ukažte
tento obal nebo označení [21]

3.2.2.1 Toxicita chloridu chromitého

Chlorid chromitý způsobuje dráždění sliznic. Projevy můžou být kašel, bolesti hlavy, horečka a otok plic. Při požití dochází k gastrointestinálnímu podráždění. Velké orální dávky mohou způsobit závratě, žízeň, bolest břicha a zvracení. Smrt může nastat vlivem ledvinového selhání. Při kontaktu s kůží má dráždivé a leptavé účinky. Příznaky jsou zčervenání, svědění a bolest. Delší expozice může způsobit hnisání kůže. Po vniknutí do očí má dráždivé a leptavé účinky, způsobuje zčervenání a bolest. Delší expozice může způsobit trvalé poškození očí. Chronickou toxicitu může vyvolat dlouhodobá nebo opakovaná expozice kůže se vznikem kožní dermatitidy. Dlouhodobá nebo opakovaná inhalace prachu může způsobit proděravění nosní přepážky.[20]

3.2.3 Použití chrómu v textilním průmyslu

S chrómem se setkáváme v oblasti barvení, kde se kyselá metalizovaná – kovokomplexní barviva využívají k barvení proteinových a polyamidových vláken. Kovokomplexní barviva se dělí do dvou skupin, a to 1:1 kovokomplexní barviva a 1:2 kovokomplexní barviva (1:1 nebo 1:2 je molekulární poměr kov:barvivo). Kovem může být chróm (Cr) nebo kobalt (Co).

Obarvená textilie obsahující např. chróm může tento těžký kov uvolňovat při běžném užívání spotřebitelem. K uvolňování dochází během praní s detergenty, praní horkou vodou, ale i při samotném nošení, v oblastech oděvu, kde se člověk potí.

Experimentální část

4 Příprava vzorků

Příprava vzorku je jednou z nejdůležitějších operací. Čím větší chyba je vnesena v počátku, tím méně přesná měření se získají na konci.

Úkolem bylo nanést stříbro na bavlnu a viskózu a chróm na vlnu. Stříbro bylo vybráno díky jeho antibakteriálním účinkům, kterých se využívá ve zdravotnictví, sportovním textilu atd. Naproti tomu chróm patří mezi toxické látky a je možné se s ním setkat v kovokomplexních barvivech.

4.1 Jaké vlastnosti musí splňovat vzorek textilie pro LIBS?

- Egalita – Laser během jednoho měření vyšle několik paprsků, které naruší strukturu textilie a následně dojde ke sběru dat. Tato data jsou poté vynesena do grafu a zprůměrována. Při kolísání hodnot (špatná egalizace) dochází k nepřesnému měření a získání nepravdivých výsledků.
- Hustá dostava – Při měření dochází k posouvání plošiny, na které je umístěn vzorek. Tento posun je prováděn v řádu milimetrů samotným laserem. Pokud by se použila tkanina s řídkou dostavou (když se podíváme proti světlu skrz tkaninu, je možné pozorovat díry ve tkanině), je možné, že laserový paprsek zasáhne přesně díru, kde není textilie a nedojde k naměření potřebných hodnot.
- Textilie bez lomů – Paprsek laseru dopadá kolmo na textili. Pokud by textilie byla zmačkaná a vyskytovaly se na ní lomy, paprsek by nezasáhl textili kolmo, ale pod určitým úhlem. Měření by bylo nepřesné.
- Koncentrační řada – Koncentrační řada by měla být navržena tak, aby nedocházelo ke vzniku vybočujících měření. Hodnotami musí být možné proložit křivku.

4.2 Sled provedených pokusů k dosažení optimálního postupu nanášení stříbra a chrómu

Zde jsou nastíněny všechny pokusy, které byly provedeny, než bylo docíleno optimálního postupu.

Při pokusech v laboratoři byla dodržována bezpečnost práce s chemikáliemi. Používaly se ochranné pomůcky a to: gumové rukavice, roušky, ochranné brýle, laboratorní plášť.

4.2.1 Nanášení chrómu a stříbra na textilie nástřikem

Koncentrační řada

Byla stanovena maximální hodnota stříbra na textilií a to 5% z hmotnosti materiálu. Maximální možná koncentrace dusičnanu stříbrného, dichromanu draselného nebo chloridu chromitého na textilním materiálu byla tedy $50 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$.

Tabulka 2. Navržené koncentrace.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
koncentrace AgNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrCl_3 [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	40	20	10	5	2,5	1,25	0,625	0,3125	0

Textilní materiál a jeho předúprava

Jako textilní materiál byly zvoleny: bílá bavlněná tkanina, viskóza a chlorovaná vlna. U všech textilních materiálů byl nejdříve proveden test smáčivosti. Na testovanou tkaninu byla nanesena kapka a pozorovalo se vpití kapky do textilie. Bavlněná tkanina se nesmočila, u viskózy a chlorované vlny byla patrná dobrá smáčivost. Aby se docílilo dobré smáčivosti i u bavlny, nechala se vyvařit 15 minut v lázni obsahující $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ Na_2CO_3 . Totéž bylo provedeno s viskózou, ačkoliv její smáčivost byla relativně dobrá.

Nanášení stříbra a chrómu

Nanášení stříbra (dusičnanu stříbrného) a chrómu (chloridu chromitého a dichromanu draselného) se provádělo nástřikem. Zvážená suchá textilie se postříkala rozprašovačem, který obsahoval roztok dusičnanu stříbrného (chloridu chromitého, dichromanu draselného) o dané koncentraci. Nástřik se prováděl na omyvatelné desce

umístěné na vahách a ukončen byl po dosažení 100% mokrého přivažku. Aby nedošlo ke vzniku lomů, nechaly se vzorky sušit v napnutém stavu na vzduchu na ožehlených rámech.

Hodnoty se zapisovaly do tabulek a poté se přepočítávalo skutečné množství chrómu a stříbra na příslušné textilii.

Výpočet množství AgNO_3 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrCl_3) na textilii po nástřiku:

$$(m_m - m_s) \cdot c = x$$

$$\frac{x}{m_s} = c_{tx}$$

m_s ... hmotnost suché textilie

m_m ... hmotnost mokré textilie (po nástřiku AgNO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrCl_3)

c ... koncentrace roztoku AgNO_3 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrCl_3)

c_{tx} ... koncentrace AgNO_3 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrCl_3) na textilii

Po usušení byla textilie vložena do igelitového sáčku a označena štítkem s příslušnou hodnotou koncentrace.

Tabulka 3. Nástřik dusičnanu stříbrného na bavlnu.

	konc. AgNO_3 [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	m_s [g]	m_m [g]	$m_m - m_s$ [g]	konc. AgNO_3 [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] na textilii
1.	40,0	2,83	5,38	2,55	36,04
2.	20,0	3,01	5,54	2,53	16,81
3.	10,0	3,13	6,41	3,28	10,48
4.	5,0	3,00	5,68	2,68	4,47
5.	2,5	2,77	5,85	3,08	2,78
6.	1,3	2,91	5,44	2,53	1,13
7.	0,6	3,03	5,51	2,48	0,49
8.	0,3	2,99	5,75	2,76	0,28
9.	0,0	3,06	5,71	2,65	0,00

Tabulka 4. Nástřik dusičnanu stříbrného na viskózu.

	konc. $\text{AgNO}_3[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$	$m_s[\text{g}]$	$m_m[\text{g}]$	$m_m-m_s[\text{g}]$	konc. $\text{AgNO}_3[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$ na textili
1.	40,0	3,56	6,29	2,73	30,67
2.	20,0	3,62	7,02	3,40	18,78
3.	10,0	3,69	6,50	2,81	7,62
4.	5,0	3,62	6,93	3,31	4,57
5.	2,5	3,65	7,13	3,48	2,38
6.	1,3	3,64	6,79	3,32	1,19
7.	0,6	3,67	6,78	3,11	0,51
8.	0,3	3,59	6,73	3,14	0,26
9.	0,0	3,80	7,31	3,51	0,00

Tabulka 5. Nástřik dichromanu draselného na vlnu.

	konc. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$	$m_s[\text{g}]$	$m_m[\text{g}]$	$m_m-m_s[\text{g}]$	konc. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$ na textili
1.	40,0	1,56	3,07	1,51	38,72
2.	20,0	1,58	2,87	1,29	16,33
3.	10,0	1,56	2,55	0,99	6,35
4.	5,0	1,51	2,46	0,95	3,15
5.	2,5	1,44	3,08	1,64	2,85
6.	1,3	1,58	3,37	1,79	1,42
7.	0,7	1,49	3,02	1,53	0,72
8.	0,4	1,64	3,09	1,45	0,35
9.	0,0	1,81	3,52	1,71	0,00

Tabulka 6. Nástřik chloridu chromitého na vlnu.

	konc. $\text{CrCl}_3[\text{g}\cdot\text{l}^{-1}]$	$m_s[\text{g}]$	$m_m[\text{g}]$	$m_m-m_s[\text{g}]$	konc. $\text{CrCl}_3[\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$ na textili
1.	40,0	1,49	3,60	2,11	56,64
2.	20,0	1,54	3,62	2,08	27,01
3.	10,0	1,49	3,42	1,93	12,95
4.	5,0	1,62	3,84	2,22	6,85
5.	2,5	1,57	3,42	1,85	2,95
6.	1,3	1,44	3,22	1,78	1,55
7.	0,7	1,52	3,24	1,72	0,71
8.	0,4	1,67	3,57	1,90	0,36
9.	0,0	1,41	3,07	1,66	0,00

Připravené vzorky byly použity pro kalibraci přístroje SOLAR TII LEA S-500 a byly zjištěny tyto nedostatky:

- neegalita – nástřikem nelze docílit rovnoměrného rozložení stříbra, chromu na textili. Tento problém vede k nepřesné kalibraci přístroje.

- řídká dostava – tkaniny, obzvlášť vlněná tkanina měla velmi řídkou dostavu, mezery mezi jednotlivými osnovními a útkovými nitěmi byly patrné už pouhým okem. To se projevilo v tom, že laserový paprsek se ne vždy trefil do textilie, ale naopak změřil tzv. „hluché místo“. Opět to vede k nepřesnému měření.

4.2.2 Pokusy o zlepšení egality

Pokusy se prováděly na stejné bílé bavlněné tkanině. Jeden vzorek se vyvařil ve vodě a druhý v lázni obsahující Na_2CO_3 ($5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). Potom se provedly následující testy:

a) Navinutí tkaniny na skleněnou tyčinku

Bavlněná tkanina se položila na omyvatelnou desku a pomocí rozprašovače se nanese roztok dusičnanu stříbrného o dané koncentraci. Poté byla tkanina natočena na skleněnou tyčinku. Protože docházelo k samovolnému rozvinování tkaniny, omotala se bílou nití. Tyčinka s textilií se umístila na kádinku tak, aby nedocházelo ke kontaktu materiálu s okolím (viz Obrázek 7a).

Výsledek:

Po hodinovém odležení se z tkaniny odstranila nit a rozvinula se. Svrchní část textilie, ke které měl přístup vzduch zhnědla a na místech, kde byla nit, se objevily bílé čáry. U tkaniny vyvařené sodou bylo hnědé zbarvení intenzivnější.

b) Smočení tkaniny v kádince s roztokem dusičnanu stříbrného

Vybrala se úzká kádinka s malým průměrem dna. Do ní se nalil roztok dusičnanu stříbrného (cca 100 ml) a ponořil vzorek (viz Obrázek 7b).

Výsledek:

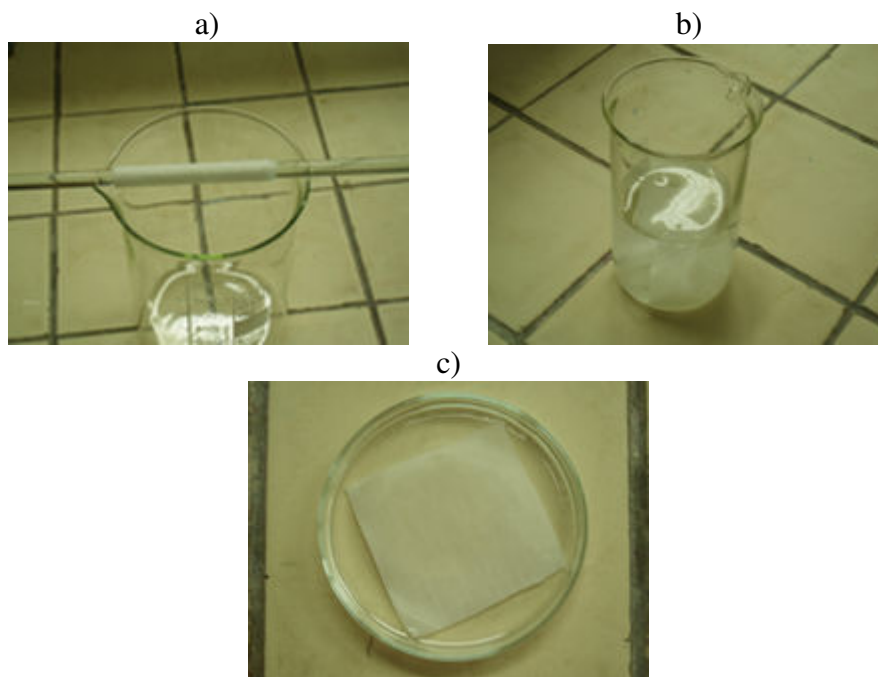
Po hodinovém smáčení byl textilní materiál vyndán z kádinek. V obou případech došlo k silnému pomačkání tkaniny, které po uschnutí a následném vyžehlení nešlo úplně odstranit. Dále se důsledkem lomů a jiných neznámých příčin objevily skvrny na tkanině.

c) Smáčení tkaniny v Petriho misce

Připravil se vzorek ve tvaru čtverce o takové velikosti, aby se nedotýkal obvodové stěny Petriho misky. Do misky se nalilo takové množství roztoku dusičnanu stříbrného, aby se v něm vzorek tkaniny zcela smočil. Proces probíhal hodinu a po pěti až deseti minutách se vzorek v lázni otáčel.

Výsledek:

Po hodinovém smáčení došlo na krajích vzorku k černému zabarvení a ke vzniku několika malých černých teček na textilií. Černé zbarvení na krajích měl za vinu kruhový tvar Petriho misky, proto se přešlo na kruhový tvar vzorku. Výhodou této techniky byl nulový počet zlomů na tkanině. Aby bylo možné vizuálně zkontrolovat egalitu, vzorky se smočily v sulfidu sodném Na_2S . Jde o velmi zapáchající látku, proto se doporučuje pracovat v digestoři nebo v dobře větrané místnosti. Po smočení v sulfidu sodném došlo k reakci stříbra se sírou, což se projevilo hnědým až černým zbarvením textilie. Sytost vybarvení závisela na koncentraci dusičnanu stříbrného.



Obrázek 7. Alternativní postupy nánosu dusičnanu stříbrného na textilií.
a) Navinutí tkaniny na skleněnou tyčinku; b) Smočení tkaniny v kádince;
c) Smočení tkaniny v Petriho misce.

4.2.3 Nanášení stříbra na tkaninu metodou „smočení – odmačk – sušení“

Z předchozích pokusů byla navržena metoda „smočení – odmačk – sušení“. Nejprve se tkanina zastříhla do kruhového tvaru. Velikostně musela být o něco menší než Petriho miska, aby ji bylo možné rovnoměrně ponořit a bez problému zpětně vyndat. Dále se tkanina vyvařila v lázni obsahující $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$. Samotný postup spočíval v tom, že se předupravená textilie smočila v Petriho misce obsahující lázeň o dané koncentraci. Po 5 minutách se vyjmula a vložila do fuláru. Odmačk proběhl za tlaku $6 \text{ atm. } (= 6,08 \cdot 10^5 \text{ Pa})$ a otáčkách válců $3 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. Nakonec se tkanina napnula na ojhlený rám, aby nedošlo ke vzniku nežádoucích lomů. Po usušení se provedl orientační egalizační test, kdy se tkanina ponořila do 5% roztoku Na_2S .

Výsledek:

Egalita byla dobrá, ale ne zcela vyhovující. Zjistilo se, že ji ovlivnila struktura tkaniny. Jednotlivé nitě v tkanině nebyly stejnoměrné, v některých částech se vyskytovaly malé nopky.

4.2.4 Změna bavlněného materiálu

Předchozí postup byl shledán jako vyhovující, pouze typ textilie neumožňoval výbornou egalitu. Vybrala se tedy tkanina s hustou dostavou, utkaná ze stejnoměrných nití, na první pohled nebyly patrné žádné nopky, jako u předchozí tkaniny. Zvýšení smáčivosti se provedlo jak vyvařením v lázni obsahující $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ sody (Na_2CO_3), tak vyvařením ve vodě. Vzorky kruhového tvaru se smočily v roztoku dusičnanu stříbrného o dané koncentraci, poté se nechaly odmačknout na fuláru a uschnout na ojhlených rámech. Suché vzorky se dále vložily do 5% roztoku sulfidu sodného, aby se zjistila kvalita egality.

Další problém nastal u vkládání tkaniny do fuláru. Je nežádoucí, aby se během odmačku tkanina mezi válci shrnula a poté došlo k nalisování lomu. Při kruhovém tvaru a i té nejnižší možné rychlosti válců nešlo zabránit vzniku lomů na tkanině. Proto se přešlo k čtvercovému (obdélníkovému) tvaru, tomu se uzpůsobil i tvar misky, v které se tkanina smáčela.

4.2.5 Problém řídké dostavy u vlněné tkaniny

V předchozích pokusech bylo zjištěno, že daný přístroj vyžaduje tkaniny s hustou dostavou. Zvolil se tedy nový typ vlněné tkaniny, který odpovídal požadavkům

dostavy, ale nastal nový problém – tkanina byla nesmáčivá. Vlněné vlákno má totiž na svém povrchu šupinky a vrstvu zvanou epikutikula, kterou je nutné narušit a šupinky odstranit. Tím se vlákno stane více propustné.

Nejprve se zkoušela vlněná tkanina vyvařit v lázni s $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ Na_2CO_3 . Jak se později ukázalo, tento způsob vyvářky byl velmi drastický, navíc vlna je citlivá na alkálie, takže v konečném výsledku se na vlněné tkanině objevily žluté fleky. Touto vyvářkou ani nebylo docíleno změny smáčivosti.

Druhá možnost jak narušit nepropustnou vrstvu vlněných vláken je chlorování.

Chlorování

Chlorování vlny je jedním z nejstarších postupů neplstivé úpravy vlněných materiálů. Taktéž se provádí jako předúprava pro zvýšení afinity k barvivům před barvením a zejména před tiskem (hlavně jemných vlněných tkanin). Dalším z dosažených efektů je snížení sráživosti, vrzavý až tvrdý omak, zvýšený lesk a lepší smáčivost.

Při chlorování působí aktivní kyslík (uvolněný rozkladem kys. chlorné) a aktivní chlor (vzniklý okyselením kys. chlorné). Oba reagují s keratinem vlny různým způsobem.

Chlorování v kyselém prostředí

Je to nejobvyklejší, poměrně levný způsob chlorování. Vzorky vlny se nejprve smočily v roztoku Alfonalu K (neionogenní smáčecí přípravek) o koncentraci $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ při délce lázně 1:40, propláchly vodou a vložily se na 5 minut do lázně obsahující 6 % kys. chlorovodíkové HCl konc.

Vzorky vlny impregnované HCl se pak bez odmačknutí vložily do chlorovací lázně, která obsahovala:

$1,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ aktivního chloru

$3 \text{ ml}\cdot\text{l}^{-1}$ kys. sírové H_2SO_4 konc.

pH = 2 - 3

délka lázně 1:40

Chlorovalo se po dobu 60 minut při teplotě 18 až 20 °C.

Po chlorování se vzorek důkladně opláchl ve studené vodě, pak okyselil v lázni obsahující $3 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ konc. a znovu opláchnul. Následovalo antichlorování.

Antichlorování

Slouží k odstranění přebytečného chloru na vlně.

Lázeň obsahovala:

4 % disířičitanu sodného $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Antichlorovalo se po dobu 20 minut při teplotě 30 až 40 °C.[26]

4.2.6 Konečný postup přípravy vzorků

Z předchozích pokusů se odhalilo dostatečné množství chyb, z kterých se poté vycházelo při popsání přípravy finálních vzorků.

Nejprve se upravila koncentrační řada tak, aby hodnoty nebyly dvojnásobkem hodnot předcházejících. Navržené koncentrace: $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$; $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$; $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$; $5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$; $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Z důvodu zanesení co nejmenšího počtu chyb se připravil roztok dusičnanu stříbrného o koncentraci $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, který se dále ředil na ostatní koncentrace. Stejný postup se využil i u zhotovení roztoků chloridu chromitého a dichromanu draselného.

Tabulka 7. Poměr AgNO_3 : destil.voda v ml pro jednotlivé koncentrace.

	koncentrace AgNO_3	množství AgNO_3 o koncentraci $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$	destil. voda
1.	$0,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$	0 ml	100 ml
2.	$0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$	1 ml	99 ml
3.	$0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$	5 ml	95 ml
4.	$1,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$	10 ml	90 ml
5.	$5,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$	50 ml	50 ml
6.	$10,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$	100 ml	0 ml
		celkem = 166 ml	

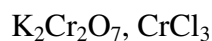
Připravilo se 400 ml roztoku AgNO_3 o koncentraci $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Toto množství se použilo na zředění roztoků jak pro bavlněnou tkaninu, tak pro viskózovou tkaninu. Pro roztoky chloridu chromitého a dichromanu draselného se připravilo 200 ml zásobních roztoků.



10 g 1000 ml

x g 400 ml

x = 4 g



10 g 1000 ml

x g 200 ml

x = 2 g

Navážka dusičnanu stříbrného o koncentraci $10,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ tedy byla 4 g na 400 ml a 2 g na 200 ml chloridu chromitého a dichromanu draselného pro roztok o koncentraci $10,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Z bavlněné, viskóзовé a vlněné tkaniny se vystříhaly čtverečky o velikosti cca 10 x 10 cm tak, aby se daly smáčet bez ohybu v misce čtvercového tvaru. Bavlněné a viskóзовé čtverečky se vyvařily 15 minut v lázni obsahující $5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$. Vlněné čtverečky se zvážily a poté chlorovaly výše uvedeným způsobem. Nakonec se nechaly všechny vzorky uschnout a poté byly vyžehleny, aby se odstranily vzniklé lomy. Bylo nutné dbát na to, aby se všechny vzorky žehlily po stejné straně, buď rubové nebo lícové.

Samotný postup nanášení dané chemikálie na textilii byl následující:

- 1) Tkanina se smočila na 5 minut do čtvercové misky s roztokem o dané koncentraci. Dbalo se na to, aby tkaniny byly vkládány stejnou stranou. Buď stranou, která byla žhelená, nebo naopak stranou nežhelenou. Poté byla vyjmuta a předána na fulár.
- 2) Fulár byl nastaven na 6 atm. ($= 6,08 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) a rychlost otáček válců byla $1 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$. Tkanina se navedla na fulár a nechala odmačknout. Aby nedocházelo k zanášení chyby, tak se po každém odmačku nechal protáhnout fulárem čistý, savý hadr, který odstranil zbytky roztoku mezi válci. Druhou možností bylo vkládat do fuláru vzorky namočené v koncentracích od nejmenší po největší.
- 3) Odmačknutá tkanina se natáhla na ožhlený rám a nechala uschnout na vzduchu. Poté se vložila do igelitového, řádně popsaného sáčku.

Tento postup byl stejný pro všechny druhy tkaniny, pouze s rozdílem nanášené chemikálie. Roztok dusičnanu stříbrného se nanášel na bavlnu a viskózu. Na vlnu se nanášely dichroman draselný a chlorid chromitý.

Takto upravené vzorky měly být odeslány na rozbor, aby byla přesně zjištěna koncentrace stříbra a chrómu. Před odesláním se však objevily skvrny na bavlněných vzorcích a na vlněných vzorcích s nižšími koncentracemi došlo k nerovnoměrnému zbarvení.

Po pečlivém prostudování postupu bylo navrženo několik možností, jak mohlo dojít ke vzniku skvrn. V úvahu přišlo znečištění válců fuláru, alkálie použita při vyvářce a možné nedostatečné vysušení a následné „zapaření“ vzorku v igelitových sáčcích.

Provedly se tedy pokusy, jenž měly odhalit příčinu skvrn. Vyvařily se dva vzorky ve vodě a dva v alkalické lázni ($5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$). Namočily se v roztoku dusičnanu stříbrného, nechaly odmačknout fulárem a zaschnout na ojhleném rámu v napnutém stavu. Po zaschnutí se vložil jeden vzorek vyvařený ve vodě do papírové obálky a jeden do igelitového sáčku, totéž se provedlo i se vzorky vyvařenými v sodě. Jeden se umístil do papírové obálky a druhý do igelitového sáčku. Simulovaly se u nich stejné podmínky jako v předchozím pokusu. Vzorky se uložily do tmavého šuplíku, aby se zamezilo přístupu světla a nechaly se odležet tři dny.

Po třech dnech se vzorky vyndaly a bylo zjištěno, že na vzorcích vyvařených v sodě se utvořily fleky, zatímco na vzorcích vyvařených pouze ve vodě nikoliv. To zda byl vzorek uložen v igelitovém sáčku nebo papírové obálce nemělo na vzniku skvrn žádný podíl.

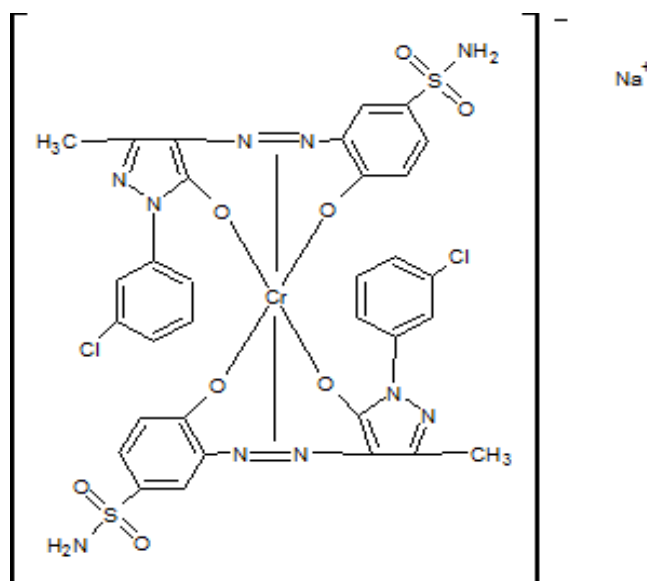
Již u první vyvářky v sodě, prováděné za účelem zvýšení savosti materiálu, nastal problém se skvrnami, ale na tento fakt nebyl brán dostatečný ohled. Fakt, že se skvrny neobjevily v prvních pokusech nanášení stříbra má své opodstatnění. Při vytváření prvních roztoků dusičnanu stříbrného se používala voda z vodovodního kohoutku, což byla chyba, která se ihned napravila. Po nástřiku těmito roztoky a následném zaschnutí vzorky zhnědly a skvrny, které způsobila alkálie nebyly na první pohled zřejmé.

U vlněných vzorků při nízkých koncentracích došlo ke změně odstínu. Na jednom konci vzorku byl odstín světlý a postupně sílil k druhému konci. Pravděpodobně to bylo způsobeno nízkou afinitou k vlněným vláknům a při průtahu vzorku fulárem

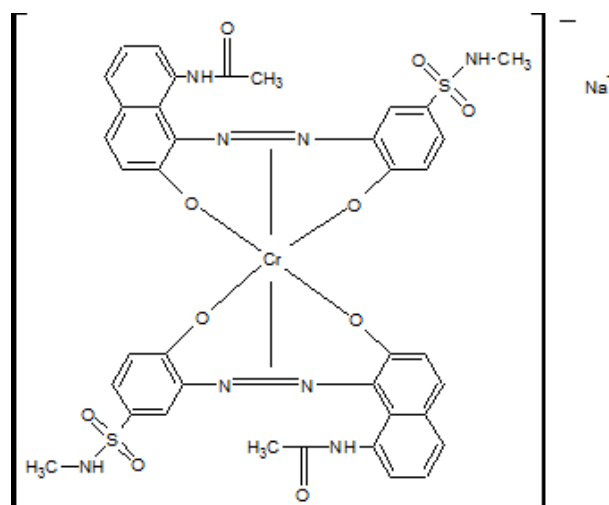
docházelo k ředění odmačklého roztoku, který se hromadil mezi válci. V důsledku toho byl dichroman draselný (chlorid chromitý) usazený na vláknech vymílán. Protože dichroman draselný má zelenou a chlorid chromitý žlutou barvu, předpokládalo se, že mají podobné chování jako barviva, a tak byl učiněn pokus oba roztoky zahřát. Chlorované vzorky se vložily do lázně (cca 100 ml) dichromanu draselného a chloridu chromitého. Nechaly se povařit 2 minuty a poté se vyjmuly. Jeden vzorek se bez odmačknutí najehlil na rám a nechal zaschnout. Druhý vzorek se odmačkl na fuláru a najehlil na rám. V obou případech se nevyskytly rozdíly v sytosti vybarvení, egalita byla výborná. Jediná výhoda odmačknutého vzorku spočívala v tom, že schnul rychleji než neodmačknutý.

5 Barvení 1:2 kovokomplexními barvivy na chlorované vlně

Provedlo se obarvení vlněné chlorované tkaniny 1:2 kovokomplexními barvivy (Ostalan) na barvicím přístroji Ahiba. Tyto vzorky měly být dále podrobeny laserové analýze za účelem zjištění hodnot chromu usazeného na vlněné tkanině. Byla vybrána barviva obsahující chrom a to Ostalanová oranž RLN supra a Ostalanová šed' BL supra.



Obrázek 8. Ostalanová oranž RLN supra.



Obrázek 9. Ostalanová šed' BL supra.

5.1 Barvení vlněné tkaniny

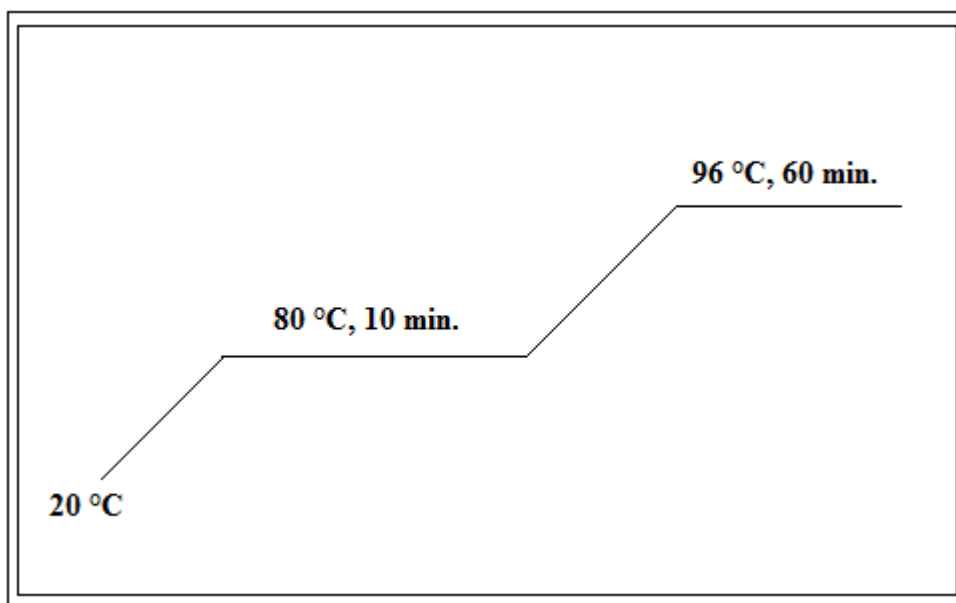
Připravily se barvicí lázně o daných koncentracích. Vzorky tkaniny se předem zvážily, poté se vkládaly do patron a přidala se barvicí lázeň. Složení lázně a barvicí postup jsou popsány níže.

Barvicí lázeň:

Do barvicích lázní se daly 3% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a dané množství roztoku barviva o koncentraci $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$, aby se získala x % vybarvení na vzorcích.

Tabulka 8. Poměr roztok barviva : voda pro jednotlivá % vybarvení.

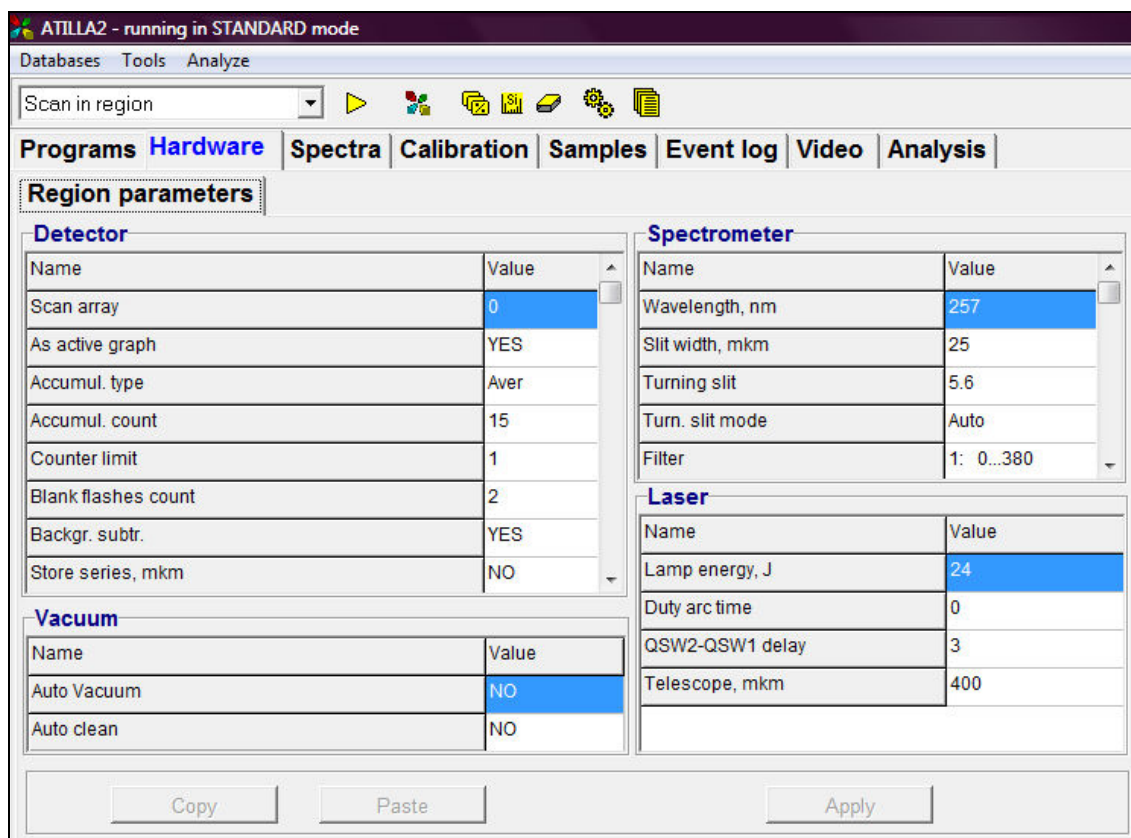
	% vybarvení	množství roztoku barviva [ml]	množství vody do 100 ml	hmotnost vzorku před barvením [g]	hmotnost vzorku po barvení [g]
0.	0	0	100	1,806	1,854
Ostalanová oranž RLN supra					
1.	0,1	2	98	1,889	1,952
2.	0,3	6	94	1,931	1,962
3.	0,6	12	88	1,817	1,900
4.	1,0	20	80	1,724	1,804
5.	2,0	40	60	1,745	1,811
6.	3,0	60	40	1,838	1,940
Ostalanová šed' BL supra					
1.	0,1	2	98	1,786	1,845
2.	0,3	6	94	1,847	1,937
3.	0,6	12	88	1,895	1,944
4.	1,0	20	80	1,862	1,919
5.	2,0	40	60	1,874	1,920
6.	3,0	60	40	1,944	2,025



Obrázek 10. Barvicí postup

6 Postup kalibrace přístroje

Postup kalibrace laserového analyzátoru se skládá ze čtyř částí: zhotovení nového programu, analýzy vzorku, vyhodnocení spekter a kalibrace. Před kalibrací je důležité nastavení hardwaru pro měření textilních materiálů.



Obrázek 11. ATILLA2 – Záložka Hardware.

Panel «Detektor» se používá pro kontrolu určitých parametrů detekčního systému analyzátoru.

«Skenování pole» - pořadové číslo spektra se objeví při měření.

«Jako aktivní graf» - pokud se zvolí «ANO», spektrum detekované pro měření bude umístěno do aktivního čísla (viz popis záložky „Spektra“). Pokud se zvolí «NE», pořadové číslo spektra bude určeno pomocí parametru «Skenování pole».

«Akumulační typ» - může nabývat dvou hodnot. Hodnota «Summ» znamená, že intenzity N spekter jsou sečteny. Hodnota «Aver» znamená, že hodnoty N spekter jsou zprůměrnovány.

«Akumulační počet» - počet pozorovatelných spekter pro získání jednoho počitatelného výsledku.

«Limit počtu» - počet cyklů měření.

«Počet prázdných okamžiků» - aktivace módu určeného pro přípravu vzorku pro analýzu. V tomto módu nebude spektrum detekováno, dokud oblast analýzy bude vystavena záření laseru.

«Odečítání pozadí» - aktivace módu, kde bude odečten CCD signál pozadí.

«Hromadná sada» - při aktivaci tohoto módu budou v všechna detekovaná spektra zobrazena v oknu spektra. Pokud je zvoleno «NE», bude zobrazeno pouze jedno výsledné spektrum (zprůměrované nebo sečtené).

Panel «Spektrometr» se používá pro kontrolu určitých parametrů spektrometru analyzátoru.

«Vlnová délka, nm» - hodnota vlnové délky odpovídající centru oblasti. Tento parametr nastaví spektrální interval, který je CCD snímačem zachytitelný.

«Šířka štěrby, mkm» - hodnota vstupní šířky štěrby spektrálního kanálu.

«Otočení štěrby» - hodnota úhlu otočení pro vstupní štěrbinu spektrálního kanálu.

«Režim otáčení štěrby» - v rolovacím menu je možné vybrat «Auto» nebo «Manual». «Auto» nastavení, hodnota úhlu otočení pro vstupní štěrbinu bude nastavena automaticky. Je-li vybrán «Manual», úhel otočení vstupní štěrby bude nastaven na následujícím příkazovém řádku:

«Filtr» - při aktivaci příkazového řádku se objeví rolovací seznam. Filtry jsou používány pro odstranění vyšších pořadí spektra.

Panel «Laser» se používá pro kontrolu určitých parametrů laseru.

«Energie lampy, J» - nepřímá charakteristika laserové pulzní energie.

«Q-SW2-Q-SW1 zpoždění» - μs , rozdíl mezi zpožděním Q-SW1 a Q-SW2, které nastává časovým zpožděním mezi prvním a druhým laserovým impulzem v dvouimpulsním režimu.

«„Duty arc time“» - technologický parametr. Typická hodnota je «0».

«„Telescope“» - průměr bodu laserového paprsku na povrchu vzorku. To může být nastaveno v rozmezí 170 – 1200 μm .

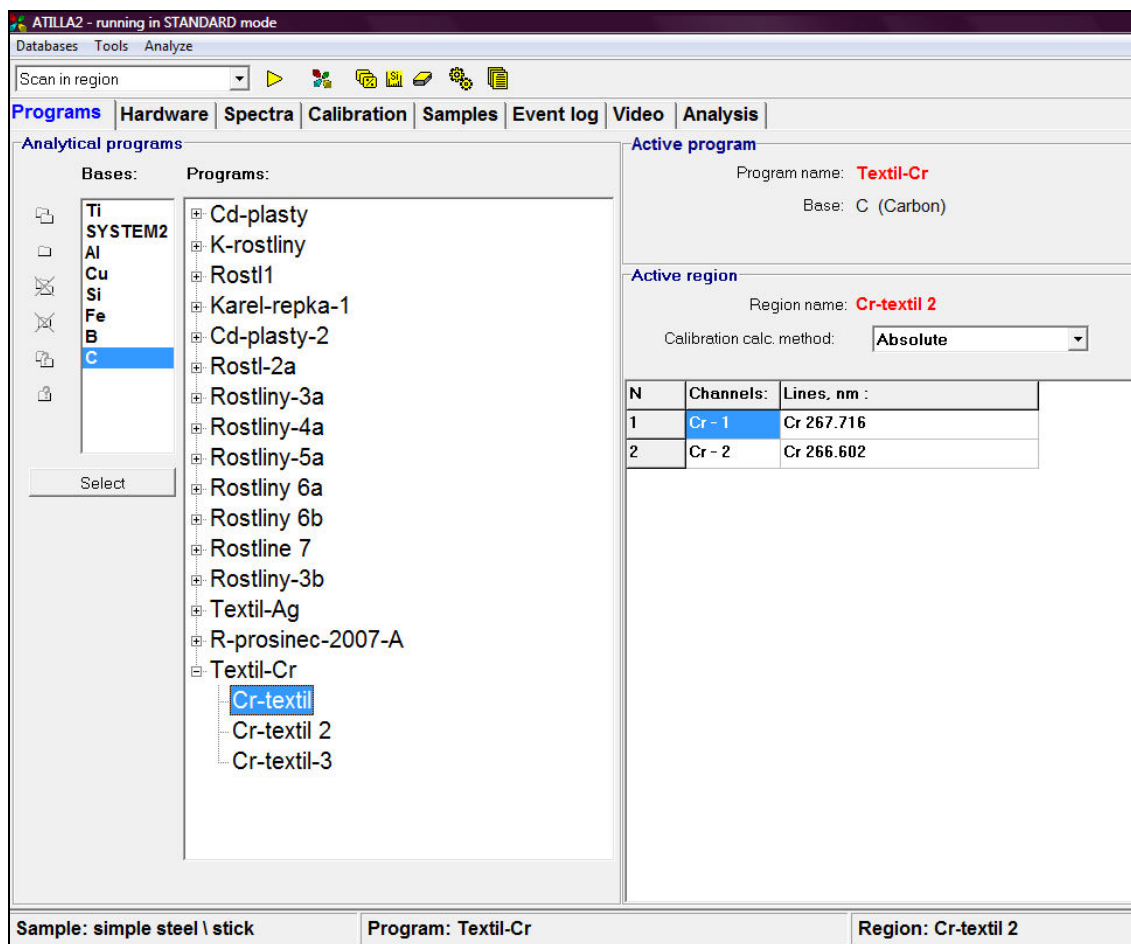
Panel «Vakuum» se používá pro kontrolu jednotlivých parametrů čistícího systému.

«Automatické vakuum (odsávání)» - při aktivaci příkazového řádku se objeví rolovací seznam. Výběrem «ANO» bude umožněn nízkotlaký režim analýzy. Výběrem «NO» bude umožněn režim analýzy při atmosférickém tlaku v pracovní komoře.

«Automatické čištění» - při aktivaci příkazového řádku se objeví rolovací seznam. Pokud je vybráno «ANO», pracovní komora bude po analýze vyčištěna od plynových produktů plasmu. Jestli je vybráno «NO», pak čištění pracovní komory není vykonáno.

6.1 Zhotovení nového programu

Při zpuštění softwaru Atilla2.exe dojde k otevření panelu s aktivovanou záložkou «Programy» (viz Obrázek 12). V této záložce je možné buď zvolit již vyhotovený program a pomocí něho měřit daný vzorek a nebo vyhotovit nový program.



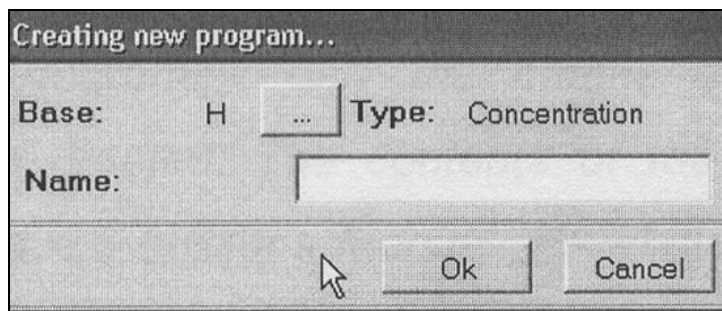
Obrázek 12. ATILLA2 – Záložka Programy.

Tlačítka na panelu «Analytní programy» jsou přístupná pouze v pracovním módu a používají se pro vytvoření, smazání nebo úpravu jmen oblastí, analytických programů nebo skupin.

6.1.1 Postup vytvoření nového programu



- tlačítko «Vytvořit nový program». Po aktivaci tohoto tlačítka se otevře dialogové okno.



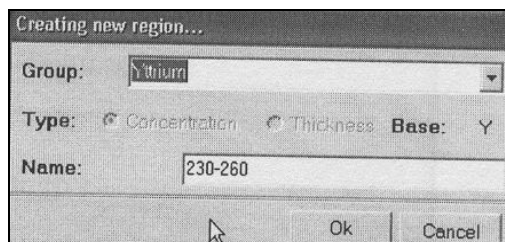
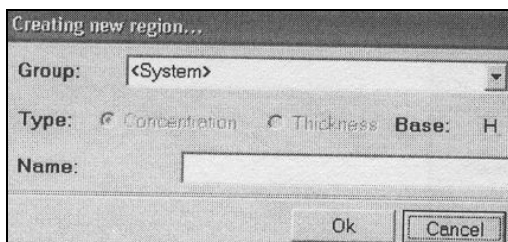


- po aktivaci tohoto tlačítka se zobrací periodická tabulka prvků. Vybere se prvek, který se má testovat.

Dále do kolonky «Jméno» se napíše jméno programu. Potvrzení se provede tlačítkem «OK». Tento vzniklý program je možno rozčlenit do jednotlivých oblastí. A to následovně:



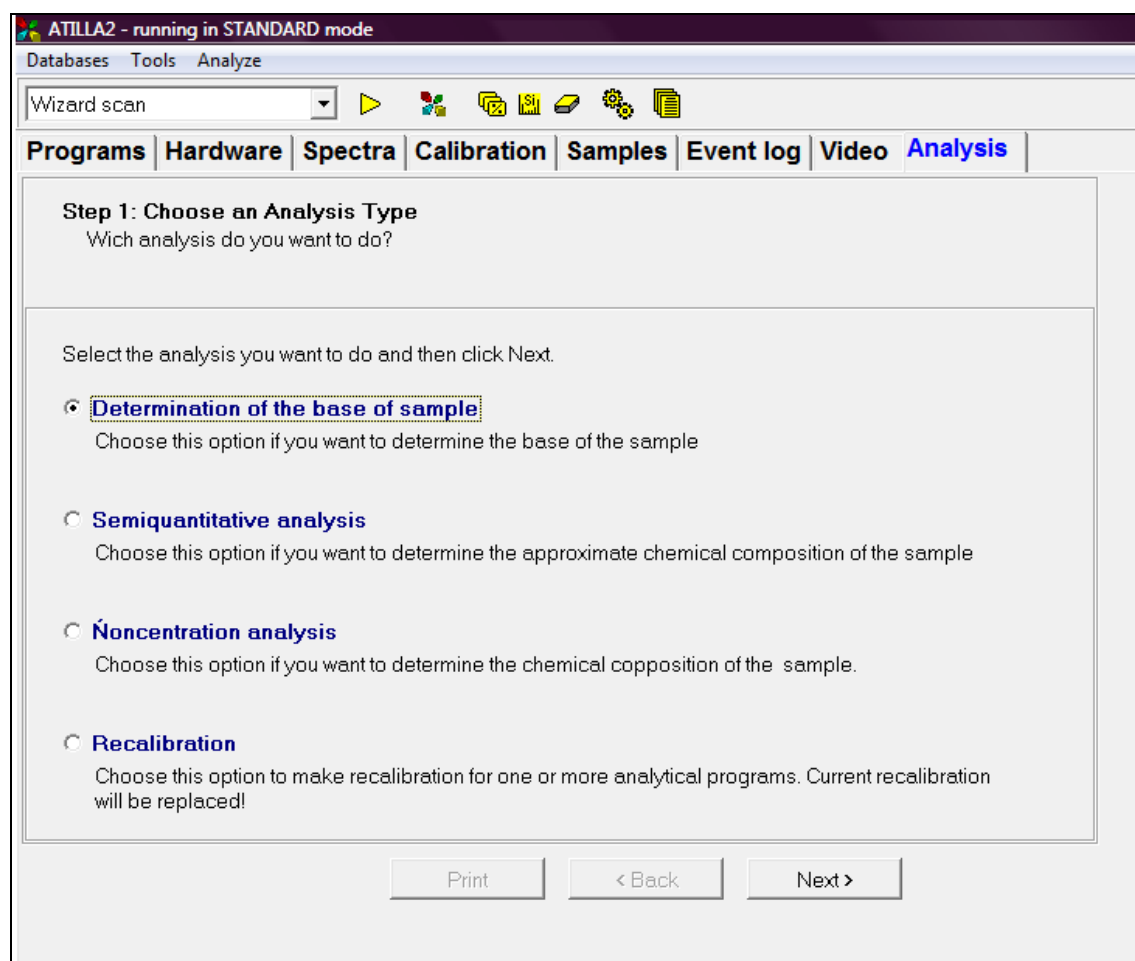
- tlačítko «Vytvořit novou oblast». Po aktivaci tohoto tlačítka se otevře dialogové okno.



V kolonce «Skupina» se vybere program, který se vytvořil v předchozím kroku a následně se v kolonce «Jméno» napíše jméno nové oblasti. Opět se vše potvrdí tlačítkem «OK».

6.2 Analýza vzorku

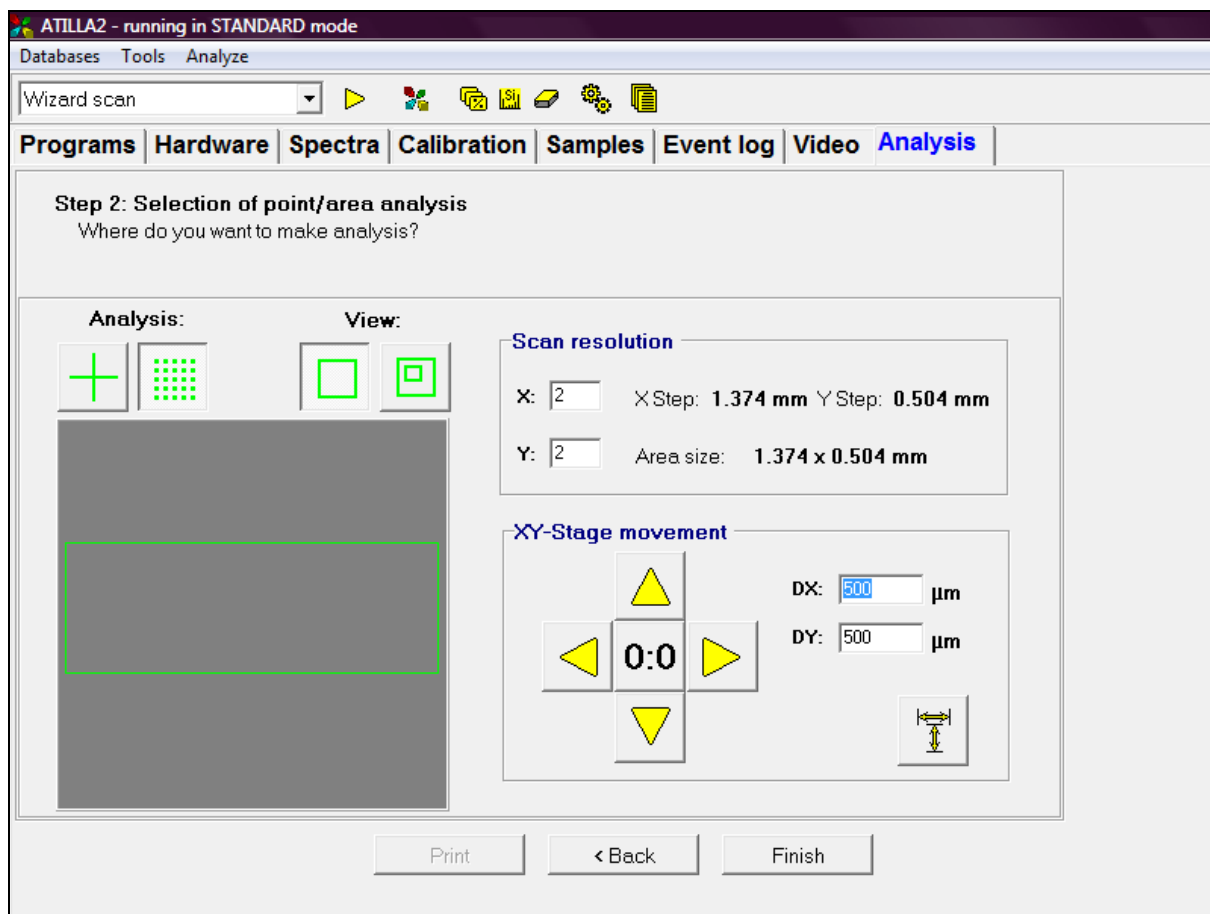
Aktivuje se záložka «Analýza»



Obrázek 13. ATILLA2 – Záložka Analýza.

V prvním kroku při výběru typu analýzy se zaškrtně stanovení prvku na vzorku. Daný výběr se potvrdí tlačítkem «Next».

V druhém kroku je nutné vybrat, zda se bude pracovat s bodovou nebo oblastní analýzou. Vybrána je bodová analýza, při které laserový analyzátor proměří určitý počet bodů v předem vytyčené oblasti.



Obrázek 14. ATILLA2 – Záložka Analýza.



- tlačítko « Analýza oblasti ». Laser proměří několik bodů v dané oblasti.



- tlačítko « Nastavení pohledu rovnajícího se oblasti videa ». Při aktivaci tohoto tlačítka se obraz znázorňující oblast povrchu vzorku objeví na obrazovce.

Panel « Rozlišení snímku ». Upravuje se pomocí zeleného rámečku v šedém poli (viz Obrázek 14). Rámeček uchopíme podržením levého tlačítka myši a buď jej zvětšíme nebo naopak zmenšíme.

Panel « XY – pohyb plošiny ». Skládá se z:

- « DX,μm », « DY,μm », které jsou užívány k nastavení kroku pohybu plošiny. Nastavují se před aktivací joysticku.



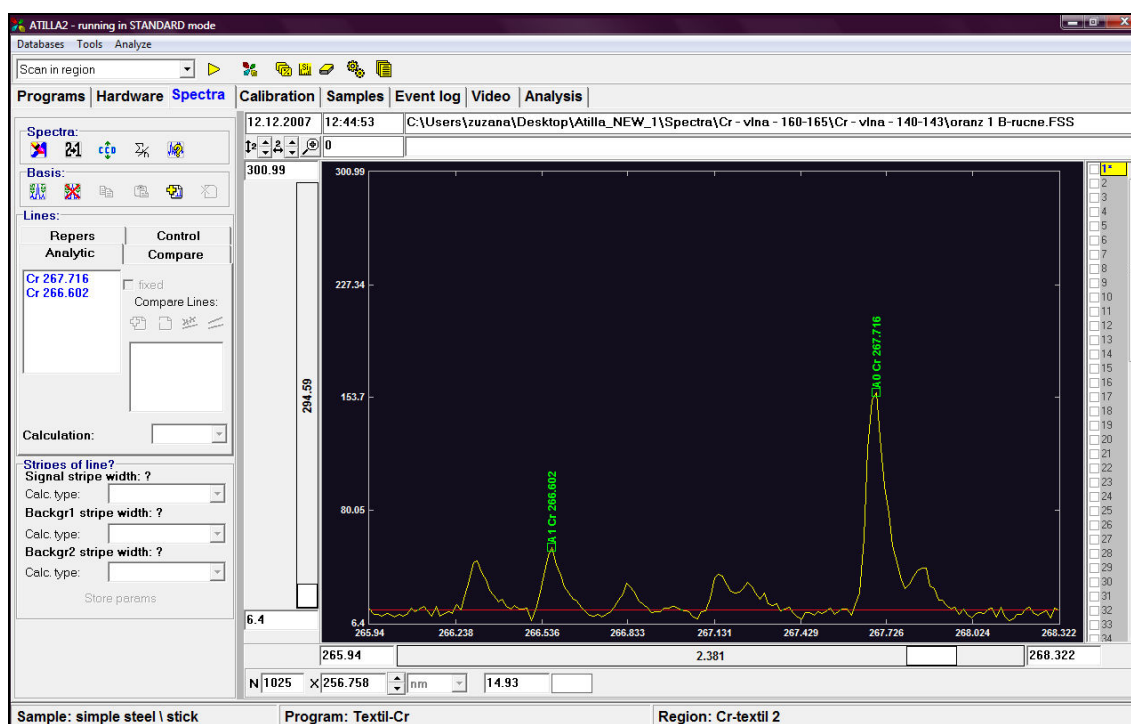
- tlačítko « Nastavení pohyblivých kroků plošiny ». Po aktivaci této ikonky jsou aplikovány hodnoty « DX, μm » a « DY, μm ».

Měření se aktivuje potvrzením FINISH.

6.3 Vyhodnocení spekter

Pokud je dokončena analýza vzorku, přepne se na záložku «Spektrum». Ve spektrálním okně je poté možno sledovat a vyhodnocovat spektrum daného vzorku.

Při bodové analýze je naměřeno devět hodnot, tzn. z každého analyzovaného bodu na vzorku se získá jedna hodnota – jedno spektrum. Pokud je vzorek neegální mají jednotlivá spektra více či méně rozdílná absorpční maxima. Ty hodnoty, které se hodně odchylují od ostatních jsou vymazány a nezapočítávají se do průměru.



Obrázek 15. ATILLA2 – Záložka Spektra.



- tlačítko «vymazat všechna spektra». Před aktivací tohoto tlačítka je nutné označit nevhodné spektrální čáry a to zaškrtnutím okénka vedle čísla příslušného spektra.

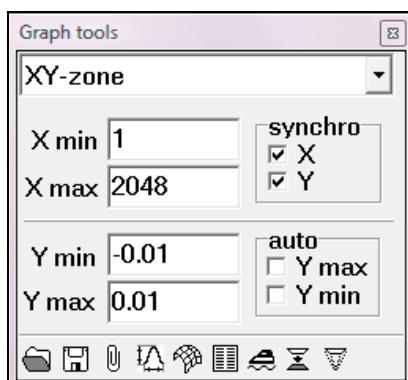


- tlačítko « Vypočítání průměrného spektra z vybraných spekter ». Naměřená spektra daného vzorku se po aktivaci této ikonky zprůměrují, výsledné spektrum je uloženo pod konkrétním číslem a dále vyhodnoceno.

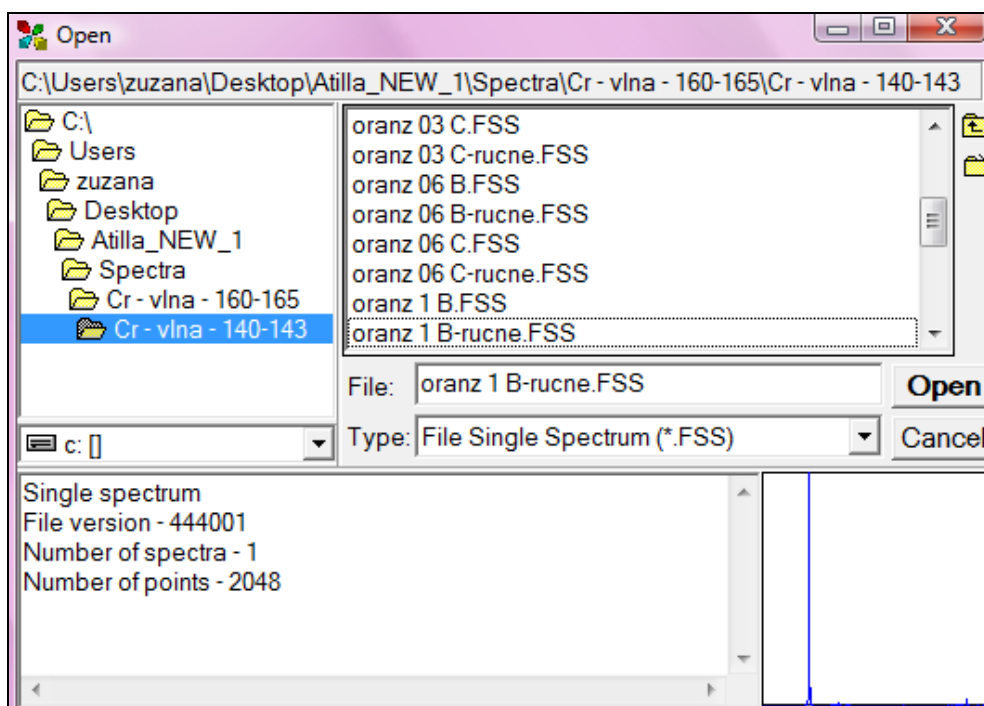


- tlačítko « Fit to CCD ». Po aktivaci tohoto tlačítka dojde k upravení nejvyšší hodnoty (na ose y) rozsahu displeje na hodnotu aktivního spektra.

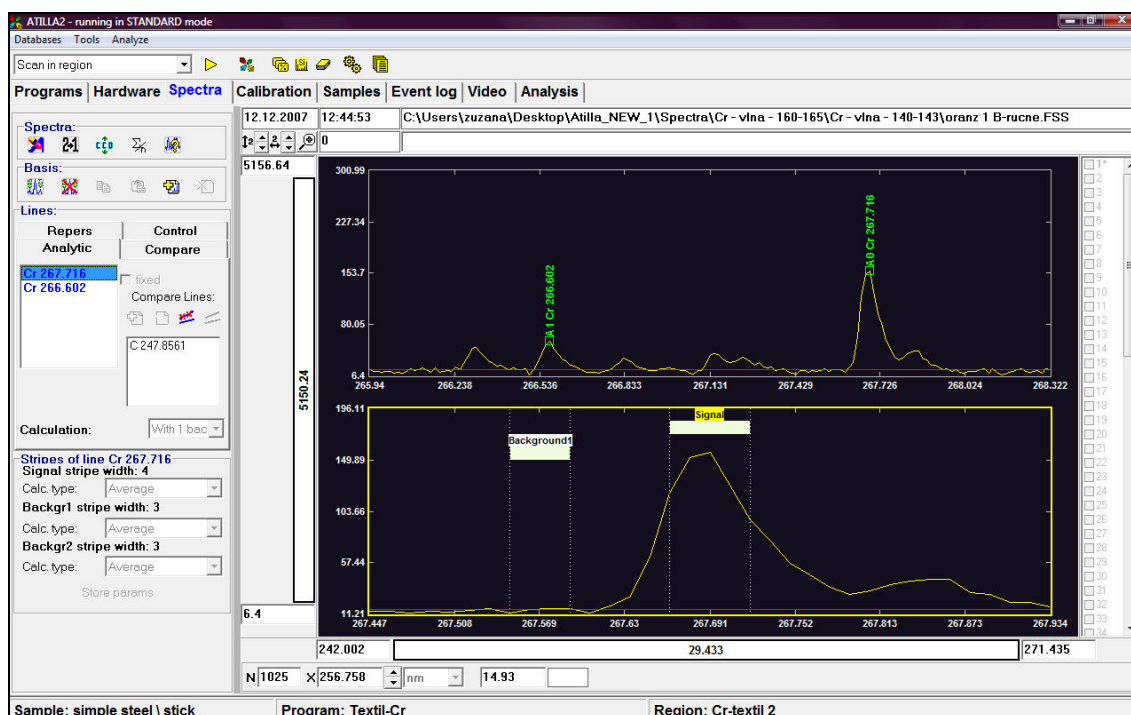
Po klepnutí pravým tlačítkem myši ve spektrálním okně se otevře okno s nabídkou:



Z nabídky je možné vybrat např.: uložení nebo naopak otevření souboru. Vybere se tlačítko uložit, následně se otevře další okno. V něm je nutné nastavit cílovou pozici, kam se dané spektrum uloží a dále, zda se jedná o jedno spektrum (*.FSS) nebo více spekter (*.FMS).



Při aktivaci některého změřeného prvku na panelu « Křivky » dojde k rozdělení spektrálního okna do dvou částí. V horní části okna se zobrazí aktivní spektrum, zatímco v dolní části křivka pro výpočet.



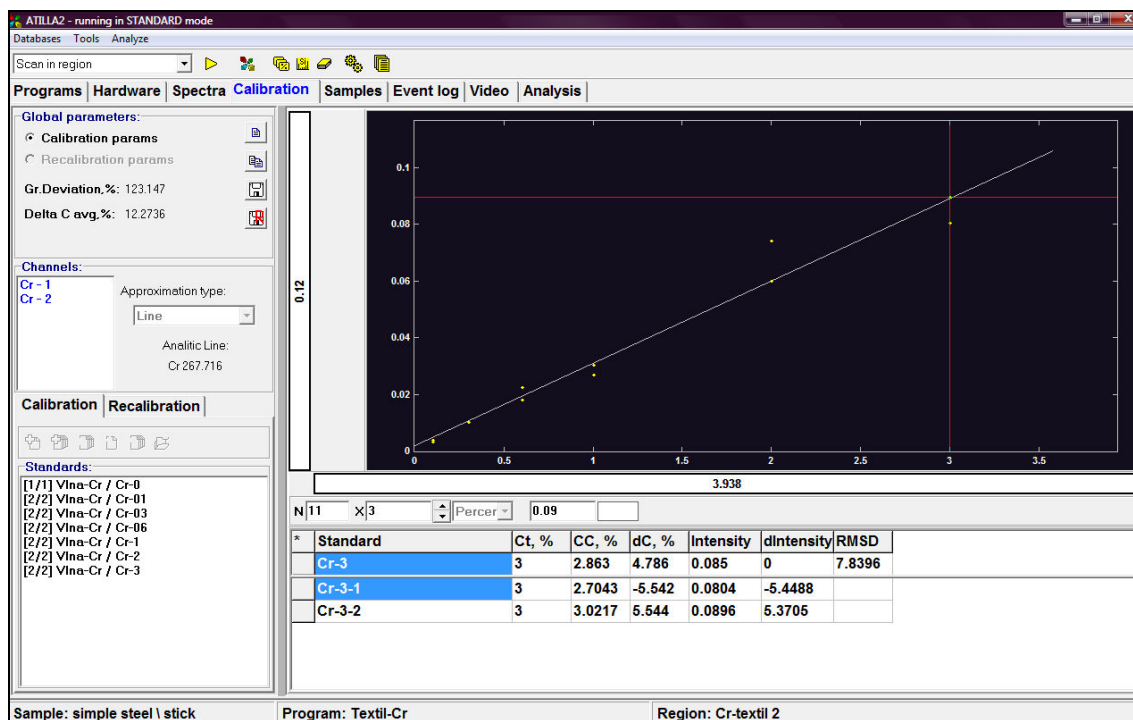
Obrázek 16. ATILLA2 – Záložka Spektra.

Software nastaví dva či tři integračních pruhy podle vlnové délky: « signál », « pozadí 1 », « pozadí 2 ». Šířka a pozice integrační oblasti může být nastavena s použitím „track bar“. „Track bar“ se posouvají podržením a táhnutím levého tlačítka myši.

Výpočet křivky je velmi důležitým krokem analýzy pro konečnou přesnost analýzy. Úkolem výpočtu je přesné stanovení intenzity počítané křivky minus kontinuum (pozadí) a sousední křivky. Zde je důležité, aby závislost mezi intenzitou křivky a koncentrací prvku ve vzorku nebyla při výpočtu zkreslena nepřesným křivkovým výpočtem.

6.4 Kalibrace

Záložka « Kalibrace » se používá k vykreslení, uložení nebo zobrazení křivek, k sestavení souboru standardů a jejich kalibračních křivek a rovněž k sestavení aproximačních modelů experimentálních dat. Je také možno použít k zobrazení aproximační chyby a vybrat grafické módy zobrazených kalibračních křivek.



Obrázek 17. ATILLA2 – Záložka Kalibrace.



- tlačítko «Přidat experiment». Před aktivací tohoto tlačítka je nutné nejprve v záložce «Spektra» označit spektrum, s kterým se bude pracovat v záložce «Kalibrace».



- tlačítko «Přidat sérii experimentů». Před aktivací tohoto tlačítka je nutné nejprve v záložce «Spektra» označit všechna spektra, s kterými se bude pracovat v záložce «Kalibrace».



- tlačítko «Zkopírovat kalibrační data do schránky Windows».



- tlačítko «Zkopírovat všechna kalibrační data do schránky Windows».



- tlačítko «Uložit kalibrační graf».[23]

7 Výsledky

Metodou LIBS byly naměřeny následující hodnoty:

«Ct, %» - prvková koncentrace standardu

«CC, %» - koncentrace vypočtená pomocí kalibrační křivky

«dC, %» - relativní aproximační chyba bodu. Počítá se jako $(C_t - C_c)/C_t$

«Intensity» - analytický signál, ukazatel (podíl) intenzity analytické a srovnávací křivky

«dIntensity» - odklon analytického signálu

«RMSD» - relativní efektivní hodnota odchylky z vypočtené koncentrace v experimentu

V následujících tabulkách jsou hodnoty z měření metodou LIBS. Řádek v tabulce psaný tučným větším písmem (číslicemi) obsahuje průměrné hodnoty ze dvou měření téhož vzorku. Jedno měření se provádělo automatickým posuvem plošiny v pracovní komoře, na níž byl umístěn vzorek. Druhý posuv se prováděl ručně. Pro prázdné buňky tabulek nejsou známy hodnoty.

Tabulka 9. LIBS – hodnoty stříbra na viskóze při vlnové délce 338,289 nm.

Pro vlnovou délku 338,289 nm – stříbro na VS						
Standard	Ct, %	CC, %	dC, %	Intensita	dIntensita	RMSD
Vz-2	20,0000	17,4110	14,8700	28913,9700	0,0000	
Vz-2-1	20,0000			31365,5300	8,4788	
Vz-2-2	20,0000	17,4110	0,0000	26462,4200	-8,4788	
Vz-3	10,0000	8,7053	14,8730	16595,6600	0,0000	7,0175
Vz-3-1	10,0000	9,1372	4,9620	17185,7200	3,5556	
Vz-3-2	10,0000	8,2733	-4,9620	16005,5900	-3,5556	
Vz-4	5,0000	6,2092	-19,4750	13015,4000	0,0000	13,0253
Vz-4-1	5,0000	6,7811	9,2100	13873,0800	6,5898	
Vz-4-2	5,0000	5,6374	-9,2100	12157,7100	-6,5898	
Vz-5	2,5000	3,0732	-18,6510	8054,6420	0,0000	14,7276
Vz-5-1	2,5000	2,7531	-10,4150	7520,8910	-6,6266	
Vz-5-2	2,5000	3,3932	10,4140	8588,3920	6,6266	
Vz-6	1,2500	1,2387	0,9140	4904,6050	0,0000	39,0592
Vz-6-1	1,2500	0,8966	-27,6160	4300,4200	-12,3187	
Vz-6-2	1,2500	1,5808	27,6200	5,508,791	12,3187	
Vz-7	0,6350	0,7599	-16,4400	4055,0310	0,0000	37,2175
Vz-7-1	0,6350	0,5599	-26,3220	3696,7110	-8,8364	
Vz-7-2	0,6350	0,9599	26,3140	4413,3510	8,8364	
Vz-8	0,3125	0,0000		1669,6360	0,0000	
Vz-8-1	0,3125			1852,3210	10,9416	
Vz-8-2	0,3125			1486,9500	-10,9416	

Tabulka 10. LIBS – hodnoty stříbra na viskóze při vlnové délce 328,068 nm.

Pro vlnovou délku 328,068 nm - stříbro na VS						
Standard	Ct, %	CC, %	dC, %	Intensita	dIntensita	RMSD
Vz-3	10,0000	8,6907	15,0660	23095,5200	0,0000	8,6339
Vz-3-1	10,0000	9,2213	6,1060	24099,5900	4,3475	
Vz-3-2	10,0000	8,1601	-6,1050	22091,4500	-4,3475	
Vz-4	5,0000	6,3019	-20,6590	18348,0200	0,0000	11,7103
Vz-4-1	5,0000	6,8237	8,2800	19434,8500	5,9234	
Vz-4-2	5,0000	5,7801	-8,2800	17261,1900	-5,9234	
Vz-5	2,5000	2,9657	-15,7020	10961,5200	0,0000	17,5393
Vz-5-1	2,5000	2,5979	-12,4010	10097,6900	-7,8805	
Vz-5-2	2,5000	3,3335	12,4030	11825,3400	7,8805	
Vz-6	1,2500	1,1547	8,2550	6577,5320	0,0000	45,3356
Vz-6-1	1,2500	0,7845	-32,0590	5654,7730	-14,0290	
Vz-6-2	1,2500	1,5248	32,0530	7500,2920	14,0290	
Vz-7	0,6350	0,7711	-17,6530	5618,9400	0,0000	41,3945
Vz-7-1	0,6350	0,5454	-29,2720	5049,3710	-10,1366	
Vz-7-2	0,6350	0,9968	29,2650	6188,5090	10,1366	
Vz-8	0,3125	0,0000		2495,1750	0,0000	
Vz-8-1	0,3125			2767,2490	10,9040	
Vz-8-2	0,3125			2223,1000	-10,9040	

Tabulka 11. LIBS – hodnoty chromu na vlně při vlnové délce 266,602 nm.

Pro vlnovou délku 266,602 nm - Ostalanová oranž RLN na vlně						
Standard	Ct, %	CC, %	dC, %	Intensita	dIntensita	RMSD
Cr-01	0,1000	0,1028	-2,7670	0,0057	0,0000	35,4276
Cr-01-1	0,1000	0,1286	25,0420	0,0067	18,4260	
Cr-01-2	0,1000	0,0771	-25,0330	0,0046	-18,6926	
Cr-03	0,3000	0,2672	12,2570	0,0124	0,0000	29,8032
Cr-03-1	0,3000	0,2109	-21,0830	0,0101	-18,4666	
Cr-03-2	0,3000	0,3236	21,0880	0,0147	18,6674	
Cr-06	0,6000	0,6226	-3,6360	0,0269	0,0000	22,1097
Cr-06-1	0,6000	0,5253	-15,6330	0,0230	-14,6142	
Cr-06-2	0,6000	0,7200	15,6370	0,0309	14,7140	
Cr-1	1,0000	0,8799	13,6480	0,0375	0,0000	16,4913
Cr-1-1	1,0000	0,7773	-11,6620	0,0333	-11,1256	
Cr-1-2	1,0000	0,9825	11,6590	0,0417	11,2931	
Cr-2	2,0000	2,2660	-11,7400	0,0942	0,0000	16,4066
Cr-2-1	2,0000	2,5289	11,6000	0,1050	11,4499	
Cr-2-2	2,0000	2,0031	-11,6030	0,0835	-11,3708	
Cr-3	3,0000	2,2660	4,8460	0,1186	0,0000	9,4925
Cr-3-1	3,0000	2,6693	-6,7110	0,1107	-6,6474	
Cr-3-2	3,0000	3,0534	6,7130	0,1264	6,5924	

Tabulka 12. LIBS – hodnoty chromu na vlně při vlnové délce 267,716 nm.

Pro vlnovou délku 267,716 nm - Ostalanová Oranž RLN na vlně						
Standard	Ct, %	CC, %	dC, %	Intensita	dIntensita	RMSD
Cr-01	0,1000	0,0608	64,5310	0,0036	0,0000	21,7194
Cr-01-1	0,1000	0,0701	15,3370	0,0038	6,4896	
Cr-01-2	0,1000	0,0514	-15,4310	0,0033	-7,5222	
Cr-03	0,3000	0,2875	4,3350	0,0102	0,0000	0,0066
Cr-03-1	0,3000	0,2875	-0,0130	0,0102	0,3871	
Cr-03-2	0,3000	0,2876	0,0220	0,0102	0,3871	
Cr-06	0,6000	0,6308	-4,8850	0,0201	0,0000	16,5455
Cr-06-1	0,6000	0,5570	-11,7020	0,0180	-10,6274	
Cr-06-2	0,6000	0,7046	11,6970	0,0223	10,7227	
Cr-1	1,0000	0,9155	9,2240	0,0284	0,0000	8,9833
Cr-1-1	1,0000	0,8574	-6,3510	0,0267	-6,0454	
Cr-1-2	1,0000	0,9737	6,3520	0,0301	5,9188	
Cr-2	2,0000	2,2423	-10,8080	0,0670	0,0000	15,3733
Cr-2-1	2,0000	2,4861	10,8710	0,0741	10,6131	
Cr-2-2	2,0000	1,9986	-10,8700	0,0599	-10,5840	
Cr-3	3,0000	2,8630	4,7860	0,0850	0,0000	7,8396
Cr-3-1	3,0000	2,7043	-5,5420	0,0804	-5,4488	
Cr-3-2	3,0000	3,0217	5,5440	0,0896	5,3705	

8 Závěr

Metoda LIBS se používá pro analýzu kovů, plastů, skla a jiných materiálů. Cílem této práce bylo rozšířit využití analyzátoru na měření textilních materiálů. Textilní materiál je houževnatý, nemá stálý tvar jako například plast, a proto příprava kalibračních vzorků pro měření zabere více času. Také ne každý textilní materiál je vhodný pro analýzu.

Ze studie vyplynulo, že pro správnou analýzu je nutné dodržet tři hlavní kritéria a to hustou dostavu, dobrou egalitu a žádné lomy na textiliích. Při vysílání laserového paprsku na textiliích je zapotřebí, aby paprsek zasáhl místo na textiliích a ne hluché místo, což je prostor mezi jednotlivými nitěmi tkaniny. Pokud se zvolí tkanina s velmi řídkou dostavou je velká pravděpodobnost zasažení hluchého místa. U tkaniny s řídkou dostavou se dá procento zasažených hluchých míst snížit navrstvením dané tkaniny. Energie paprsku je natolik silná, že dokáže propálit několik vrstev tkaniny. Lepším řešením je vybírat na analýzu tkaniny s hustou dostavou. Dalším řešením je ruční posouvání plošiny, na které se nachází vzorek.

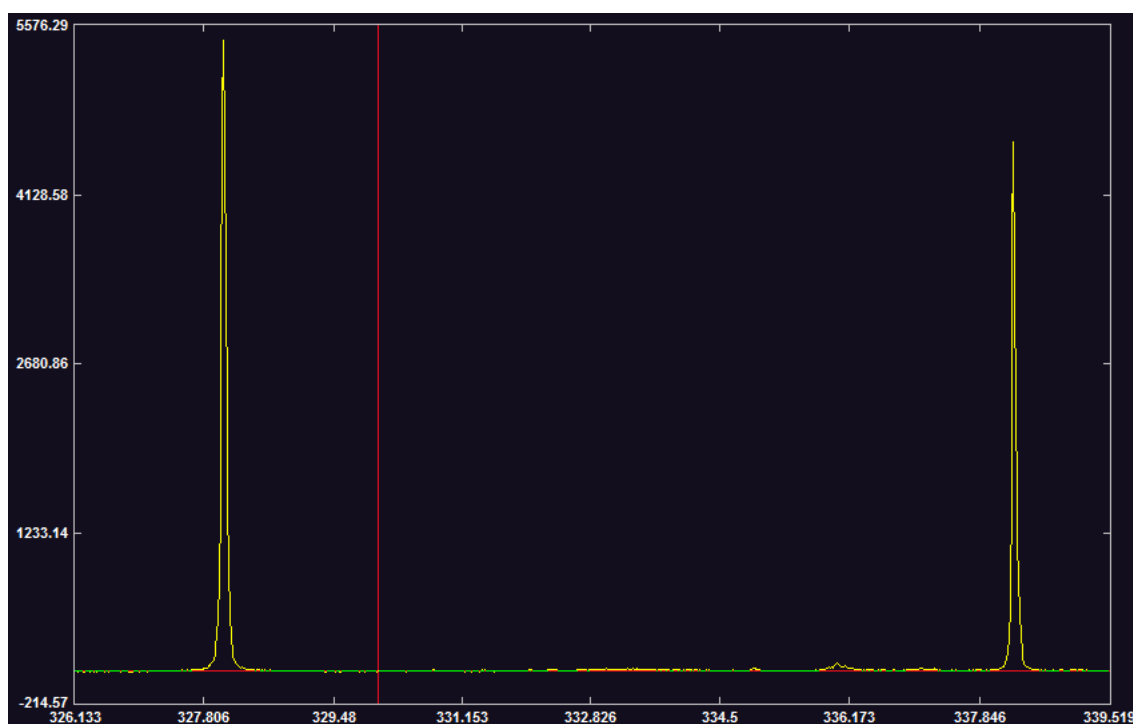
Druhým kritériem je dobrá egalita. Rovnoměrné obarvení či nanesení dané látky na tkaninu závisí na typu vlákna (syntetické, přírodní) a jeho struktuře. Není možné získat stoprocentní egalitu, ale je možné se jí přiblížit vhodným technologickým postupem. Nejvhodnějším postupem nánosu je klocování na fuláru. Pokud se na analýzu použije tkanina s nízkou egalitou, laser naměří místa s vysokou či naopak nízkou koncentrací daného prvku a výsledek není správný.

Třetím kritériem je nemačkovost, tedy tkanina musí být před vložením do pracovní komory rovná, bez lomů. Na rovné tkanině je zajištěno, že paprsek dopadne pod správným úhlem a nebude se odrážet a vychylovat na lomech vzniklých na tkanině. Lomy se odstraňují žehlením a dále se každý vzorek vkládá na plošinu v napnutém stavu. Toho se docílí vložením tkaniny mezi dva plastové kroužky, kde jeden má větší průměr než druhý a vzájemně do sebe zapadají.

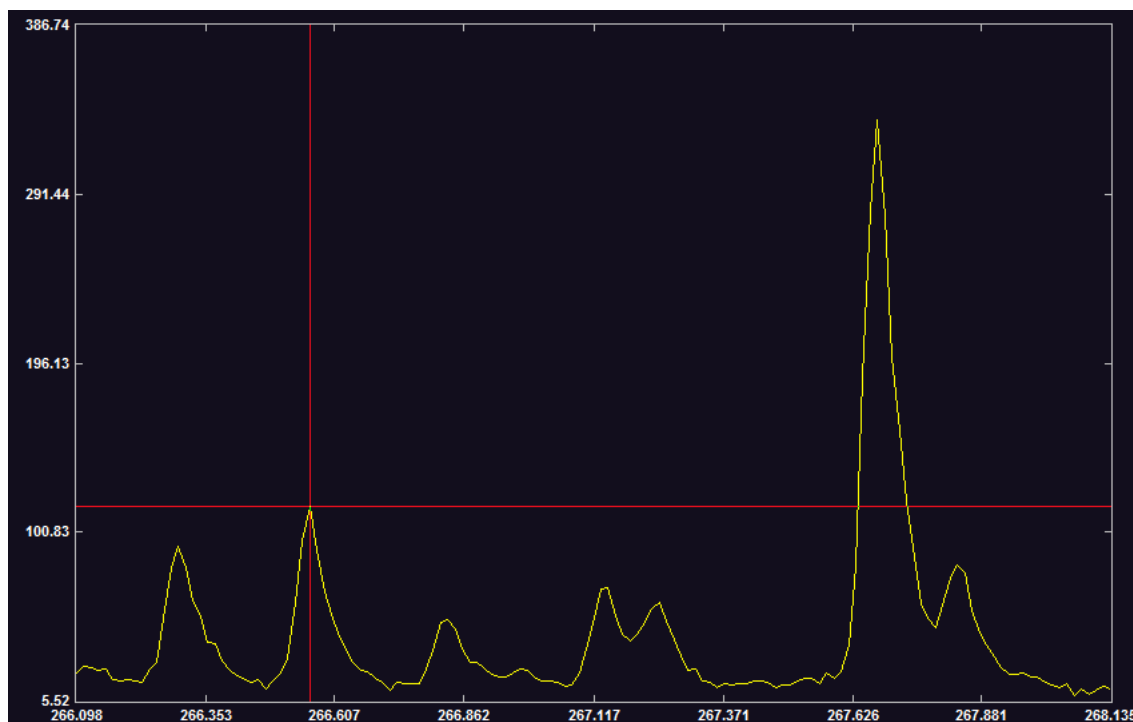
Samotné měření na laserovém analyzátoru je velmi rychlé a nenáročné. Stačí nastavit program, vložit malou část vzorku a spustit měření. I když byly připravené

všechny vzorky, na kterých se mělo měřit, kvůli stálým problémům s laserovým analyzátozem nebylo možné část zadaných úkolů splnit. Laserový analyzátor LEA-S500 byl prvním přístrojem z výroby a jeho drobné chyby se objevily až v praxi při prvních skutečných analýzách. Vzorky, které se tedy analyzovaly byly stříbro na viskóze a 1:2 kovokomplexní barvivo Ostalanová oranž na vlněné tkanině.

Při stanovení stříbra i chrómu na textiliích se získaly dvě spektrální odezvy. Na dvou různých vlnových délkách byla intenzita stanovovaného prvku největší a byla tedy analyzátozem vybrána a znázorněna v podobě spektrální čáry.



Obrázek 18. Spektrální čáry – stříbro na viskóze.



Obrázek 19. Spektrální čáry – chróm na vlně.

Intenzita a vlnová délka emitovaného záření je závislá na zkoumaném prvku.

Tabulka 13. Intenzity odezvy a koncentrace stříbra na viskóze.

Vzorek	Ct, %	CC, % (338,289nm)	CC, % (328,068nm)	Intenzita (338,289nm)	Intenzita (328,068nm)
Vz-2	20,0000	17,4110		28913,9700	
Vz-3	10,0000	8,7053	8,6907	16595,6600	23095,5200
Vz-4	5,0000	6,2092	6,3019	13015,4000	18348,0200
Vz-5	2,5000	3,0732	2,9657	8054,6420	10961,5200
Vz-6	1,2500	1,2387	1,1547	4904,6050	6577,5320
Vz-7	0,6350	0,7599	0,7711	4055,0310	5618,9400
Vz-8	0,3125	0,0000	0,0000	1669,6360	2495,1750

Tabulka 14. Intenzity odezvy a koncentrace chromu na vlně.

Vzorek	Ct, %	CC, % (266,602nm)	CC, % (267,7116nm)	Intensity (266,602nm)	Intensity (267,716nm)
Cr-01	0,1000	0,1028	0,0608	0,0057	0,0036
Cr-03	0,3000	0,2672	0,2875	0,0124	0,0102
Cr-06	0,6000	0,6226	0,6308	0,0269	0,0201
Cr-1	1,0000	0,8799	0,9155	0,0375	0,0284
Cr-2	2,0000	2,2660	2,2423	0,0942	0,0670
Cr-3	3,0000	2,2660	2,8630	0,1186	0,0850

Aby bylo možné zjistit, zda jsou měření metodou LIBS správná, nechaly se vzorky analyzovat pomocí ICP-OES (emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem). Jde o stopovou analytickou metodu sloužící ke stanovení obsahu stopových i významných koncentrací jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Jak je vidět z tabulky hodnoty množství chrómu na obarvené tkanině se výrazně neliší.

Tabulka 15. Hodnoty množství chrómu na vlně získané metodou ICP-OES a LIBS.

Vzorek	ICP-OES [mg·kg ⁻¹]	LIBS (266,602nm) [mg·kg ⁻¹]	LIBS (267,716nm) [mg·kg ⁻¹]
Cr-01		26,49	15,67
Cr-03	86,65	77,18	83,04
Cr-06	178,40	185,12	187,56
Cr-1	297,50	261,77	272,36
Cr-2	583,00	660,54	653,63
Cr-3	803,30	606,76	766,61

Z těchto hodnot lze tedy vyčíst i to, že barvicí postup i zvolené barvivo je vhodné pro barvení vlněné tkaniny a lze jím dosáhnout vysoké equality.

I když se nepodařilo proměřit všechny vzorky, v důsledku stálé nefunkčnosti přístroje, je i tak tato práce přínosem. Bylo ověřeno, že spektroskopickou analýzou laserem buzeného plazmatu je možné měřit textilní materiály a lze touto metodou dosáhnout kvalitních výsledků.

9 Seznam značek a zkratk

LIBS – laser induced breakdown spectroscopy – spektroskopie laserem buzeného plazmatu

LEA-S500 – název přístroje

ICP OES - optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP – indukčně vázané plazma

LIPS – laser induced plasma spectrometry

LAS – laser ablation spectrometry

LSS – laser spark spectrometry

TP – pulzní šířka laseru

LIP – laserem buzené plazma

S/B – signal-to-background

LTE – local thermal equilibrium – lokální teplotní rovnováha

UV – ultrafialové záření

LTSD – lens-to-sample distance – vzdálenost čočky od vzorku

AAS – absorpční atomová spektroskopie

AA – atomová absorpce

ICPAES – atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

AES – atomová emisní spektrometrie

ICP – indukčně vázané plazma

LOD – limit detekce

XFS – spektroskopická metoda pro pevné látky

RSD – přesnost

RA – správnost

DKDP - deuterizovaný kalium dihydrofosfit

SNR - signal-to-noise ratio - poměr signálu k šumu

CCD - Charge-Coupled Device - zařízení s vázanými náboji

HSS – hardware-software systém

konc. – koncentrovaný

tzv. – tak zvaný, tak zvaně

např. – například

viz – je vidět

tj. – to je, to jest

destil. – destilovaný

FSS – soubor obsahuje jedno spektrum

FMS – soubor obsahuje několik spekter

10 Literatura

- [1] Novotný a kolektiv, Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS), Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně, učební texty
- [2] Novotný a kolektiv, Spektroskopie laserem buzeného plazmatu (LIBS), Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity v Brně + Fakulta strojního inženýrství – Vysoké učení technické Brno, učební texty
- [3] http://www.rmi.cz/editor/image/analytika/pdf_cz_76.pdf
- [4] User's Manual, LEA-S500, PART 1, Minsk, 2006
- [6] <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/177754-srebro>
- [7] <http://www.lipoland.com/r-s-vety-chemikalii/d/dusicnan-sribny/>
- [8] <http://www.lekarna.cz/obinadla-specialni/>
- [9] <http://www.ortopedickekalhotky.cz/index.php?p=popis/>
- [10] <http://www.levnelyze.cz/termo-pradlo/gallop/silver-man-2631.html>
- [11] <http://www.kupsiponozky.cz/ponozky-puncochy/agiva-antibacteria/agiva-frotefunkcni-antibakterialni-ponozky-se-sribrem-agf.html>
- [12] <http://www.zielonka.cz/index.php?akce=vypis&podkat=8>
- [13] <http://www.dvort-medical.cz/index/katalog.html?cat=64>
- [14] <http://www.excaliburcity.com/cz/prodej/bismarck-11-40--257>
- [15] <http://klima-elektron-klimatizace-chl-karlovy-vary-olsova-vrata.takeit.cz/klimatizace-daikin-31365?196580>
- [16] katalog firmy PerDormire
- [17] http://digiweb.ihned.cz/c6-10053280-23007360-i00000_d-saty-ze-sribra-sem-s-nimi
- [18] <http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/194900-chrom>
- [19] <http://www.lipoland.com/r-s-vety-chemikalii/d/dichroman-draselny/>
- [20] <http://toxicology.emtrading.cz/modules.php?name=News&file=article&sid=29>
- [21] http://www.lach-ner.com/katalog_pdf/komplet.pdf
- [22] Machaňová D., Předúprava textilií – návody na cvičení, TU Liberec 2000
- [23] User's Manual, LEA-S500, PART 2, Minsk, 2006

11 Přílohy

Seznam obrázků

Obrázek 1. Spektrum LIBS zaznamenané v různých časech	14
Obrázek 2. Závislost energie laseru na signálu LIBS. (a) Závislost energie laseru na intenzitě pozadí (b)	15
Obrázek 3. Pohlcení laserové impulsní energie materiálem	31
Obrázek 4. Spektrograf	33
Obrázek 5. Strukturní vzorec AgNO_3	37
Obrázek 6. Strukturní vzorec $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	42
Obrázek 7. Alternativní postupy nánosu dusičnanu stříbrného na textilií	50
Obrázek 8. Ostalanová oranž RLN supra	57
Obrázek 9. Ostalanová šed' BL supra	57
Obrázek 10. Barvicí postup	59
Obrázek 11. ATILLA2 – Záložka Hardware	60
Obrázek 12. ATILLA2 – Záložka Programy	63
Obrázek 13. ATILLA2 – Záložka Analýza	65
Obrázek 14. ATILLA2 – Záložka Analýza	66
Obrázek 15. ATILLA2 – Záložka Spektra	67
Obrázek 16. ATILLA2 – Záložka Spektra	69
Obrázek 17. ATILLA2 – Záložka Kalibrace	70
Obrázek 18. Spektrální čáry – stříbro na viskóze	75
Obrázek 19. Spektrální čáry – chrom na vlně	76

Seznam tabulek

Tabulka 1. Hodnoty prahového průrazu (breakdown threshold) pro různé látky	13
Tabulka 2. Navržené koncentrace	46
Tabulka 3. Nástrík dusičnanu stříbrného na bavlnu	47
Tabulka 4. Nástrík dusičnanu stříbrného na viskózu	48
Tabulka 5. Nástrík dichromanu draselného na vlnu	48
Tabulka 6. Nástrík chloridu chromitého na vlnu	48
Tabulka 7. Poměr AgNO_3 : destil.voda v ml pro jednotlivé koncentrace	53
Tabulka 8. Poměr roztok barviva : voda pro jednotlivá % vybarvení	58

Tabulka 9. LIBS – hodnoty stříbra na viskóze při vlnové délce 338,289 nm	72
Tabulka 10. LIBS – hodnoty stříbra na viskóze při vlnové délce 328,068 nm	72
Tabulka 11. LIBS – hodnoty chrómu na vlně při vlnové délce 266,602 nm	73
Tabulka 12. LIBS – hodnoty chrómu na vlně při vlnové délce 267,716 nm	73
Tabulka 13. Intenzity odezvy a koncentrace stříbra na viskóze	76
Tabulka 14. Intenzity odezvy a koncentrace chrómu na vlně	76
Tabulka 15. Hodnoty množství chrómu na vlně získané metodou ICP-OES a LIBS	77